Le Comité de Rédaction des «Comptes Rendus» de l'Académie des Sciences de l'URSS fait part avec ses profonds regrets de la mort subite du rédacteur I. Eisen, décédé la 25 Juin 1936.

Le Comité de Rédaction des éditions Bernard Grasset dans de l'Académie des Sciences de l'Institut qui avec ses prédécesseurs regrets de la mort subite du Président E. Bonn, décédé le 22 juin 1938.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume II (XI), № 9 (95)

MATHEMATICS

NEW RESULTS CONCERNING THE DISTRIBUTION OF FRACTIONAL PARTS OF A POLYNOMIAL

By I. VINOGRADOW, Member of the Academy

In the present paper I give a new theorem on approximation of given fraction by fractional parts of a polynomial. This theorem contain a more general result than my previous theorem on the same subject (1)

Theorem. Let $K, L, \ldots, N$ be b real numbers;

$$f(x) = Kx^k + Lx^l + \cdots + Nx^n,$$

where $k, l, \ldots, n$ are positiv integral numbers;

$$k < l < \cdots < n; \quad n \geqslant 8.$$

M is one of the numbers $K, L, \ldots, N$; m is the correspondent number belonging to the numbers $k, l, \ldots, n$.

$$\beta = \frac{1}{b}, \quad \nu = \frac{1}{n}, \quad \mu = \frac{1}{m}, \quad \delta = \frac{\beta\mu\nu}{15 \log n};$$

$$M = \frac{a}{q} + \frac{\theta}{q^2}; \quad (a, q) = 1; \quad q > 0; \quad |\theta| < 1.$$

It is possible to choose a positive number c depending only on n such that the system of inequalities

$$|f(x) - \varphi - \alpha| < cq^{-\delta}$$

$$0 < x < q^{2\mu},$$

can be satisfied by integral x and φ for every real α.

Proof. We introduce the following notations:
$c, c_0, c_1, \ldots$ are positive constants depending only on n;

$$A \ll B, \quad B \gg A, \quad A = O(B)$$

with $B > 0$ denotes that

$$|A| \leqslant c'B,$$

c_1 and c_3 are small enough, c_0 is large enough.

$$h = [2n \log 4n], \quad \sigma = (1-\nu)^h, \quad \gamma = k + l + \cdots + n,$$

$$\Delta = q^{-\delta}, \quad U = q^{\delta(1+c_1)}, \quad c_2 = [(hb+b)c_1^{-1} + 1],$$

$$p = [q^\nu], Y = [\tfrac{1}{2}q^\nu], \; p_t = [p^{(1-\nu)^{t-1}}] \qquad (t = 1, 2, \ldots, h),$$

$$X_{ts} = \left[\beta\left(s - \frac{1}{2}\right)p_t\right] \qquad (s = 1, 2, \ldots, b),$$

By the symbol x_{ts} we denote a variable running over the integral numbers of the interval

$$X_{ts} - p_t^{1-c_3} \leqslant x_{ts} \leqslant X_{ts} + p_t^{1-c_3}.$$

The number of values of x_{ts} we denote by G_{ts}. We put

$$F = G_{11} \cdots G_{1b} G_{21} \cdots G_{2b} \cdots\cdots G_{h1} \cdots G_{hb}$$

and find

$$F \gg (p_1 p_2 \ldots p_n)^{b(1-c_3)}, \quad p_1 p_2 \ldots p_h \gg p^{n-n\sigma}, \quad \sigma < \frac{\nu^2}{16}.$$

We introduce a periodical function $\psi(z)$ of the period 1 with the properties

a. $0 \leqslant \psi(z) \leqslant 1$ in the interval $\alpha - \Delta \leqslant z \leqslant \alpha + \Delta$.

b. $\psi(z) = 0$ in the interval $\alpha + \Delta \leqslant z \leqslant 1 + \alpha - \Delta$.

c. $\psi(z)$ can be represented by a series of Fourier of the form:

$$\psi(z) = \Delta + \varphi(z); \quad \varphi(z) = \sum_{u=1}^{\infty} (A_u \cos 2\pi uz + B_u \sin 2\pi uz),$$

where

$$A_u \ll \Delta, \quad B_u \ll \Delta, \quad \text{if} \quad u \leqslant \Delta^{-1},$$

$$A_u \ll \frac{1}{\Delta^{c_2} u^{c_2+1}}, \quad B_u \ll \frac{1}{\Delta^{c_2} u^{c_2+1}}, \quad \text{if} \quad u > \Delta^{-1}.$$

We estimate the sum

$$\Xi = \sum_{y} \Big| \sum_{x_{11}} \varphi\{f(x_{11}y)\} \dots \sum_{x_{1b}} \varphi\{f(x_{1b}y)\} \dots$$

$$\dots \sum_{x_{h1}} \varphi\{f(x_{h1}y)\} \dots \sum_{x_{hb}} \varphi\{f(x_{hb}y)\} \Big|$$

We have

$$\Xi \ll \sum_{u_{11}} \dots \sum_{u_{1b}} \dots \sum_{u_{h1}} \dots \sum_{u_{hb}} D_{u_{11}} \dots D_{u_{1b}} \dots D_{u_{h1}} \dots D_{n_{hb}} T,$$

where

$$T = \sum_{y} \Big| \sum\nolimits_{0} e^{2\pi i(Ky^k V_k + Ly^l V_l + \dots + Ny^n V_n)} \Big|.$$

The sum $\sum_0$ is extended over all systems of the values of the variables

$$x_{11}, \dots, x_{1b}; \dots; x_{h1}, \dots, x_{hb},$$

and

$$V_r = V_{1r} + V_{2r} + \dots + V_{hr} \qquad (r = k, l, \dots, n),$$

$$V_{tr} = u_{t1}x_{t1}^r + u_2 x_{t2}^r + \dots + u_{tb}x_{tb}^r \qquad (t = 1, 2, \dots, h).$$

We assume that all $u_{ts} \leqslant U$. Than applying the same reasonings as in my previous papers we find that the number W_t of the systems of the values of $x_{t1}, x_{t2}, \dots, x_{tb}$ for which $V_{tk}, V_{tl}, \dots, V_{tn}$ are lying in the intervals of the length:

$$\ll U p_t^{k(1-\nu)}, \ \ll U p_t^{l(1-\nu)}, \dots, \ \ll U p_t^{n(1-\nu)},$$

will be

$$W_t \ll \frac{U^b}{\chi_t} p_t^{b-\gamma}, \ \chi_t = u_{t1} \dots u_{tb}.$$

Further we conclude that the system

$$V_k = Z_k, \ V_l = Z_l, \dots, V_n = Z_n$$

has a solution only in the case when all

$$Z_r \ll U p^r$$

and for the number Q of solutions of this system we have

$$Q \ll \frac{U^{bh}}{\chi} (p_1 p_2 \dots p_h)^{b-\gamma}; \ \gamma = \chi_1 \chi_2 \dots \chi_h.$$

Finally for the number E of different possible systems of the numerical values of $Z_k, Z_l, \ldots, Z_n$ we obtain

$$E \ll U p^{\gamma}.$$

Applying the reasonings of my previous papers we conclude without difficulty :

$$T \ll \sqrt{FQE}\, Y^{\frac{3}{4}} \ll YFU^{-\frac{bh}{2}} \Delta^{b} \gamma^{-\frac{1}{2}}.$$

Besides it is evident that

$$T \ll YF.$$

As

$$\sum_{u=1}^{\leqslant U} \frac{U^{-\frac{1}{2}}}{\sqrt{u}} \ll 1, \quad \sum_{u>U}^{\infty} D_u \ll \frac{1}{(\Delta U)^{c_2}} \ll \Delta^{hb+b}$$

we find

$$\Xi \ll YF\Delta^{hb+b}.$$

Hence, we deduce that it exists one system of values of y, t, s such that

$$\sum_{x_{ts}} \psi\{f(x_{ts}\, y)\} - \Delta\, G_{ts} \ll G_{ts}\, \Delta^{1+\tau}, \qquad \tau = \frac{1}{h}$$

and the theorem in question follows directly.

Institute of Mathematics of the Academy
of Sciences of the USSR.
Moscow.

Received
14. VI. 1936.

REFERENCES

[1] C. R. Acad. Sci. URSS, v. III, № 3, 99—100. (1935). Recueil Mathématique, Moscou, I, № 1, 21—26 (1936).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume II (XI), № 9 (95)

MATHEMATICS

THE ELEMENTS OF THE THEORY OF FUNCTIONS OF A REAL VARIABLE WITH VALUES BELONGING TO A SEMI-ORDERED LINEAR SPACE

By L. V. KANTOROVIČ (KANTOROVITCH)

(Communicated by S. N. Bernstein, Member of the Academy, 14. V. 1936)

The theory of functions of a real variable with values belonging to a given Banach's space has been studied by several authors (1). Still, the theory of such functions is much poorer and less developed than that of ordinary real functions. In this paper I propose to give a sketch of the theory of functions (of a real variable) with values belonging to a given linear semi-ordered space Y (2). All the chief theorems of the classical theory of functions will find their analogues in this theory, yet they must be approached differently.

§ 1. The Classes of Functions Considered. We shall consider now some classes of functions $y = f(t)$ defined in the segment (a, b) and with values belonging to Y.

1. The class C of continuous functions. A function f belongs to C ($f \in C$) if its continuity modulus $\omega(\delta) \to 0$ when $\delta \to 0$, where

$$\omega(\delta) = \sup_{|t_2 - t_1| \leqslant \delta} |f(t_2) - f(t_1)|.$$

A continuous function f is always bounded. We shall put

$$\|f\|_C = \sup_{a \leqslant t \leqslant b} |f(t)|.$$

2. The class V* of functions of a limited variation. A function $f \in V$, if

$$\|f\|_V = \sup_{a = t_0 < t_1 < \ldots < t_n = b} \sum_{i=0}^{n-1} |f(t_{i+1}) - f(t_i)| = \operatorname*{Var}_a^b f(t) < +\infty.$$

---

* All the definitions given here can be applied of course to the ordinary real functions, because for Y we can take the space of all real numbers.

When two functions $f_1(t)$ and $f_2(t)$ belong both to V, we shall write $f_1 > f_2$ if (1) $f_1(a) \geqslant f_2(a)$; (2) for any t_1 and t_2 such that $t_2 > t_1$, we have $f_1(t_2) - f_1(t_1) \geqslant f_2(t_2) - f_2(t_1)$; (3) for at least one t $(a \leqslant t \leqslant b)$ $f_1(t) \neq f_2(t)$. The space V is then itself a semi-ordered space (3).

3. The class A of absolutely continuous functions. A function $f \in A$ if

$$\lim \sum_{i=0}^{n-1} [f(t_i') - f(t_i)] = 0 \text{ *},$$

in whatever way we chose the system of non-overlapping intervals $\{(t_i,\ t_i')\}$ with a total length $\sum_{i=0}^{n-1} (t_i' - t_i) = \delta$ approaching 0. Every function belonging to A belongs at the same time to V. We set

$$\|f\|_A = \|f\|_V.$$

4. The class Lip^1 of functions satisfying the condition of Lipschitz. A function $f \in \mathrm{Lip}^1$ if

$$\|f\|_{\mathrm{Lip}^1} = \sup_{t_1 < t_2} \frac{|f(t_2) - f(t_1)|}{t_2 - t_1} < +\infty .$$

5. The class A_2. For a finite system $y_1,\ y_2, \ldots, y_n$ of elements of Y we define a function $m_2(y_1,\ y_2, \ldots, y_n)$, viz.

$$m_2(y_1,\ y_2, \ldots, y_n) = \sup_{x_1^2 + \ldots + x_n^2 = 1} (x_1 y_1 + x_2 y_2 + \ldots + x_n y_n),$$

where supremum is taken for all systems $x_1, \ldots, x_n$ of real numbers satisfying the condition $x_1^2 + \ldots + x_n^2 = 1$. In the case when $y_1, \ldots, y_n$ are ordinary real numbers, we have

$$m_2(y_1,\ y_2, \ldots, y_n) = (y_1^2 + y_2^2 + \ldots + y_n^2)^{\frac{1}{2}}.$$

We say now that a function $f \in A_2$, if

$$\|f\|_{A_2} = \sup_{a = t_0 < t_1 < \ldots < t_n = b} m_2\left(\frac{f(t_1) - f(t_0)}{\sqrt{t_1 - t_0}}, \ldots, \frac{f(t_n) - f(t_{n-1})}{\sqrt{t_n - t_{n-1}}}\right).$$

6. We shall consider also «ideal» (or mean) functions. A function $y = f(t)$ is an ideal function if the value of $f(t)$ in every t is not given but only the mean value of $f(t)$ in every interval, *i. e.* if a function $y = F(t)$ [the representative function for $f(t)$] is given with whose aid the mean value of $f(t)$ in any interval (α, β) is defined as $\frac{F(\beta) - F(\alpha)}{\beta - \alpha}$. In what follows we shall always suppose that $F(a) = 0$.

We shall say that an ideal function belongs to one of the classes

---

* When we write for a sequence y_n of elements of Y that $\lim y_n = y$, we mean the ordinary convergence.

S, $\tilde{M}$, L, L^2 if its representative function belongs to the class V, Lip^1, A, or A_2 respectively. We set also

$$\|f\|_S = \|F\|_V;\ \|f\|_{\tilde{M}} = \|F\|_{\mathrm{Lip}^1};\ \|f\|_L = \|F\|_A;\ \|f\|_{L^2} = \|F\|_{A_2}.$$

Note that in the case of functions with real values the classes $\tilde{M}$, L, L^2 can be realized by integrable functions (in Lebesgue's sense).

§ 2. The Convergence. A sequence $f_n(t)$ of functions belonging to the class C uniformly converges to $f(t)$ if $\|f_n - f\|_C \to 0$. Evidently, if $f_n \in C$ for all n, then $f \in C$.

The spaces V, Lip^1, A, A_2 are themselves semi-ordered so that we can define in them the ordinary convergence (o-convergence) $f_n \to f\,(o)$ and the $(*)$-convergence $f_n \to f\,(*)$. It can be easily proved that in the spaces V, A, and A_2 the necessary and sufficient condition for the $(*)$-convergence of a sequence f_n towards f is

$$\lim_{n\to\infty} \|f_n - f\| = 0.$$

In the spaces S, $\tilde{M}$, L, L^2 the convergence $f_n \to f$ of a sequence of functions means the convergence of the representative functions $F_n \to F$ inthe space V, Lip^1, A, or A_2 respectively.

§ 3. The integral. If $f \in C$, we may as usual define the Riemann's integral $\int_a^b f(t)\,dt$. Consider the function $F(t) = \int_a^t f(t)dt$. This function we shall call the representative function for $f(t)$.

It may be easily seen that $F \in \mathrm{Lip}^1$ (and consequently V, A, A_2); hence, f may be considered an element of the spaces $\tilde{M}$, S, L, L^2; it is sufficient to identify f with the element (of these spaces) represented by F.

Let now f and g be two functions of a real variable, where f is an abstract function (having for values elements of the considered space Y) and g is a real function. We shall suppose, moreover, that f belongs to one of the spaces S, L, L^2, $\tilde{M}$, C and $g \in C$, $\tilde{M}$, L^2, L, S respectively.

Let us denote their representative functions by F and G respectively. Then the following integral of Hellinger exists

$$\int_a^b f(t)\,g(t)\,dt = \int_a^b f(t)\,dG(t) = \int_a^b g(t)\,dF(t) = \int_a^b \frac{dG(t)\,dF(t)}{dt} =$$

$$= \lim_{\Delta t_i \to 0} \sum_{i=0}^{n-1} \frac{[F(t_{i+1}) - F(t_i)][G(t_{i+1}) - G(t_i)]}{\Delta t_i}.$$

Note the following important inequality

$$\left| \int_a^b f(t)\,g(t)dt \right| \leqslant \|f\| \cdot \|g\| \ldots$$

We have, moreover, the following formula

$$\|f\| = \sup_{\|g\|=1} \int_a^b f(t)\, g(t)\, dt.$$

Thus, when $f(\in \widetilde{M}, L^2\ L$ or $S)$ is fixed, $\int_a^b f(t)\ g(t)\, dt$ is a linear operation transforming the space of real functions of the class L, L^2, $\widetilde{M}$, C, respectively, into the space Y. It may be proved that this integral is the general form of such operations.

All the fundamental theorems concerning the passing to a limit under the integral sign may be easily shown to hold in this case.

§ 4. The Operations under the Integral Sign. Consider (along with the space Y) another space Z of the same type. Let U be a regular operation (4) transforming Y to Z; $z = U(y)$.

Applying the operation U to a function $y = F(t)$, we obtain another function $z = U[F(t)]$. This function is of the same class V, Lip^1, A or A_2 with respect to the space Z as F is with respect to Y. We can show besides that the operation U is permutable with the integral sign, viz.

$$U\left(\int_a^b \frac{dF(t)\, dG(t)}{dt}\right) = \int_a^b \frac{dU[F(t)]\, dG(t)}{dt}.$$

In particular, if Y is itself the space of real functions, then the derivation and the integration may be regarded as regular operations transforming Y into another space Z. Applying the last theorem to these operations, we can obtain different conditions of a very general character concerning the derivation and the integration under the integral sign.

§ 5. The Series in Orthogonal Functions. Let $\{\varphi_i(t)\}$ be a system of orthogonal and normal real functions of the class L^2 and let $f(t)$ be an abstract function of the same class.

Take arbitrary $c_1, \ldots c_n \in Y$ and consider the norm of the expression $f - c_1\varphi_1 - \ldots - c_n\varphi_n$

$$\|f - c_1\varphi_1 - \ldots - c_n\varphi_n\|_{L^2}.$$

We can show that this norm attains its minimum when c_i becomes equal to Fourier coefficients of f, *i. e.* when $c_i = \alpha_i = \int_a^b f(t)\, \varphi_i(t)\, dt$, viz.:

$$\inf \|f - c_1\varphi_1 - \ldots - c_n\varphi_n\| = \|f - \alpha_1\varphi_1 - \ldots - \alpha_n\varphi_n\| = m_2(\alpha_{n+1}, \alpha_{n+2} \ldots).$$

If $f \in L^2$, then $m_2(\alpha_1, \alpha_2 \ldots)$ is finite; and, conversely, for any α_1, $\alpha_2, \ldots$ ($\alpha_i \in Y$ for every i) such that $m_2(\alpha_1, \alpha_2, \ldots) < +\infty$ there exists a function $f \in L^2$, such that $\alpha_i = \int_a^b \varphi_i(t) f(t)\, dt$ and $m_2(\alpha_1, \alpha_2, \ldots) = \|f\|_{L^2}$ (the theorem of Riesz-Fischer).

Moreover, if the system $\{\varphi_i(t)\}$ is complete, then for any $f \in L^2$ we

have $\|f\|_{L_2} = m_2(\alpha_1, \alpha_2, \ldots)$, where $\alpha_i = \int_a^b \varphi_i(t) f(t)\, dt$, and the equations $\int_a^b \varphi_i(t) f(t)\, dt = 0$ $(i = 1, 2, \ldots)$ imply $f = 0$.

Finally, the series $\sum_{i=1}^{\infty} \alpha_i \varphi_i(t)$ (*)-converges to f, *i. e.*

$$\| f - \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \varphi_i(t) \| \longrightarrow 0$$

Parceval's identity also holds: if $f \in L^2$ and $g \in L^2$ (f is an abstract, g is a real function), then

$$\int_a^b f(t)\, g(t)\, dt = \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_i \beta_i,$$

where α_i and β_i are Fourier coefficients of f and g respectively.

About trigonometric series in particular we can say more, namely that such series exists for every function f of class S:

$$f(t) = \frac{\alpha_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (\alpha_n \cos nt + \beta_n \sin nt).$$

In this general case we can only say about the coefficients that they are bounded. If $f \in V$, the order of n-th coefficient is $\frac{1}{n}$, *i. e.* $|n\alpha_n| \leqslant y_0$; $|n\beta_n| \leqslant y_0$ for any n, where y_0 is a constant element of Y. In this case the theorem of Jordan holds. Besides, if $y_1 \geqslant y_2 \geqslant \ldots$; $y_n \longrightarrow 0$, then the series $\sum_{n=1}^{\infty} y_n \sin nt$ converges for all t.

In concluding I wish to remark that the treatment of the theory of functions of a real variable proposed here in that part which concerns integrals may be of some interest even for the ordinary numerical functions of a real variable.

Mathematical Institute
of the University of Leningrad.

Received
4. V. 1936.

REFERENCES

[1] S. Bochner, Fund. Math., **20**, 262; Acta Math., **61**, 149, G. Birkhoff, Trans. A. M. S., 38, 357; J. Gelfand, Dissertation, Moscou, Juin (1935). [2] L. Kantorovitch, C. R. Acad. Sci. URSS, IV, 1 (1935); C. R., **202**, 813. [3] L. Kantorovitch, C. R., **201**, 1457. [4] L. Kantorovitch, C. R. Acad. Sci. URSS, I, 7 (1936).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume II (XI), № 9 (95)

HYDROMECHANIK

ÜBER DIE VERTEILUNG DER GEMITTELTEN GESCHWINDIGKEITEN IN TURBULENTEN GLEICHFÖRMIGEN FLÜSSIGKEITSSTRÖMUNGEN

Von V. GAVRILENKO

(Vorgelegt von N. Pavlovsky, Mitglied der Akademie, d. 15. V. 1936)

Die Geschwindigkeitsverteilung im Strömungsquerschnitte hängt bei gleichförmiger Bewegung ab: 1) von den physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit—Dichte ρ und Zähigkeit ν, 2) von der hydraulischen Charakteristik der Strömung—der Reynolds'schen Zahl R_e, 3) von der hydraulischen Charakteristik der benetzten Oberfläche—den der Bewegung der Flüssigkeit entgegenwirkenden Widerstandskräften τ_0, auf die Einheit der benetzten Fläche bezogen, 4) von der Form des Querschnitts und von der relativen Rauhigkeitsverteilung auf der benetzten Fläche.

Die beiden ersten Faktoren sind derart, dass die ihren Einfluss zum Ausdruck bringenden Grössen für alle Punkte des Querschnitts gleich sind und für beide Faktoren mit einem bestimmten gemeinsamen Parameter a in Rechnung gezogen werden können. Da jedoch von eben diesen Faktoren ebenfalls die qualitative Seite der Erscheinungsform abhängt, so ist es notwendig auch über den zu betrachtenden Strömungszustand bestimmte Voraussetzungen zu machen. Bekanntlich ist bei kleinen Reynolds'schen Zahlen ein kompliziertes Ineinandergreifen der Eigenschaften des laminaren und des turbulenten Strömungszustandes zu beobachten und die Eigenschaften der eigentlich-turbulenten Bewegung treten in umso grösserer Reinheit auf, je grösser die Reynolds'sche Zahl ist.

In vorliegender Abhandlung werden nur solche Strömungen betrachtet, deren Zustand man praktisch als völlig turbulent ansehen kann.

Der dritte Faktor gehört ebenfalls zur Gruppe der allgemeinen Charakteristiken an und kann mittels eines bestimmten, für alle Querschnittspunkte gleichen Parameters b in Rechnung gezogen werden. Dabei sind, falls die benetzte Oberfläche aus n Längsstreifen von verschiedener Rauhigkeit besteht, anstatt eines Parameters b, n zahlenmässig verschiedene Parameter b_i einzuführen.

Indem wir einen von diesen Parametern (den ersten) zum Grundparameter wählen, drücken wir die übrigen folgenderweise aus:

$$b_i = p_i \cdot b_1,$$

worin

$$p_i = \frac{b_i}{b_1} .$$

Nach Vereinigung der Parameter a und b_1 zu einem allgemeinen Parameter k, berücksichtigen wir, im allgemeinen Falle der ungleichartigen Benetzungsfläche, die ersten drei Faktoren durch folgende Gruppe von Parametern:

$$k;\ p_1 = 1;\ p_2;\ p_3;\ \ldots;\ p_i;\ \ldots;\ p_n,$$

in welcher alle Parameter, ausser dem ersten, dimensionslose Koeffizienten sind.

Um den letzten (vierten) Faktor für Strömungen mit geschlossenem benetzten Umfang der Berechnung zu unterwerfen, bringt Verf. die Zugrundelegung folgender Annahmen in Vorschlag:

1. Jedes Element des benetzten Umfanges ds (Elementarstreifen der benetzten Oberfläche) ruft in jedem Querschnittspunkte einen Elementargeschwindigkeitsgradienten dG hervor. Auszunehmen sind hier lediglich diejenigen Kombinationen von je einem Elemente des benetzten Umfanges und Querschnittspunkte, deren jeweilige Bestandteile nicht durch einen geradlinigen Strahl l verbunden werden können, welcher ausser dem gegebenen Element ds den benetzten Umfang nirgends schneidet. Der Gesamtgradient der gemittelten Geschwindigkeit G in jedem Querschnittspunkte ist gleich der geometrischen Summe aller in diesem Punkte durch die Elemente ds des benetzten Umfanges hervorgerufenen Elementargeschwindigkeitsgradienten dG.

2. Die Richtung des Elementargradienten dG fällt mit der positiven Richtung des Strahles l zusammen, der das Element des benetzten Umfanges mit dem betrachtenden Punkt verbindet und von Element ds auf diesen Punkt zu gerichtet ist.

3. Die Grösse des Elementargradienten ist:

a) direkt proportional den Parametern k und p_i;

b) direkt proportional der Projektion des Elementes ds auf die zum Strahl, l senkrechte Ebene;

c) umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung l zwischen dem Element ds und dem gegebenen Querschnittspunkt.

Die obigen Annahmen gelten nur für alle Punkte des turbulenten Teiles der Strömung und beziehen sich nicht auf die Grenzschicht.

Für die Projektion auf die Achsen des in der Querschnittsfläche liegenden Koordinatensystems oder für die entsprechenden partiellen Ableitungen erhalten wir auf Grund der oben formulierten Annahmen folgende Ausdrücke:

$$\frac{\partial v}{\partial x} = G_x = k \cdot \sum_{i=1}^{i=n} \left[p_i \int_{\alpha_{i-1}}^{\alpha_i} \frac{\cos\alpha}{l}\, d\alpha \right];\quad \frac{\partial v}{\partial y} = G_y = k \cdot \sum_{i=1}^{i=n} \left[p_i \int_{\alpha_{i-1}}^{\alpha_i} \frac{\sin\alpha}{l}\, d\alpha \right], \qquad (1)$$

worin α der Winkel zwischen der x-Achse und der positiven Richtung des Strahles l ist. Die Integrierung von (1) führt zum allgemeinen Ausdruck für die Geschwindigkeit:

$$v_{x_A;\, y_A} = v_{0;\,0} + k \cdot \sum_{i=1}^{i=n} p_i \left\{ \int_0^{x_A} \left| \int_{\alpha_{i-1}}^{\alpha_i} \frac{\cos\alpha}{l}\, d\alpha \right]_{y=y_A} dx + \int_0^{y_A} \left| \int_{\alpha_{i-1}}^{\alpha_i} \frac{\sin\alpha}{l}\, d\alpha \right|_{x=0} dy \right\} \qquad (2)$$

oder

$$\varphi_{x_A;\, y_A} = \varphi_{0;\,0} + k \cdot \sum_{i=1}^{i=n} p_i \left\{ \int_0^{x_A} \left| \int_{\alpha_{i-1}}^{\alpha_i} \frac{\cos\alpha}{l}\, d\alpha \right]_{y=0} dx + \int_0^{y_A} \left| \int_{\alpha_{i-1}}^{\alpha_i} \frac{\sin\alpha}{l}\, d\alpha \right]_{x=x_A} dy \right\}. \quad (3)$$

Die in (2) und (3) mit dem Parameter k multiplizierten, untereinander gleichen Ausdrücke sind homogene Funktionen nullter Ordnung der Koordinaten des Querschnittspunktes $(x_A;\ y_A)$.

Führen wir auf Grund dieser Tatsache die Verhältniskoordinaten

$$\xi = \frac{x_A}{d}\ ;\ \eta = \frac{y_A}{h} \quad (4)$$

ein, worin d und h zwei beliebige charakteristische Querschnittsausmasse sind, und bezeichnen die erwähnte, mit dem umgekehrten Vorzeichen versehene Funktion mit dem Symbol Θ, so können wir schreiben:

$$\Theta(m;\ \xi;\ \eta) = -\sum_{i=1}^{i=n} p_i \left\{ \int_0^{x_A} \left| \int_{\alpha_{i-1}}^{\alpha_i} \frac{\cos\alpha}{l}\, d\alpha \right]_{y=y_A} dx + \int_0^{y_A} \left[\int_{\alpha_{i-1}}^{\alpha_i} \frac{\sin\alpha}{l}\, d\alpha \right]_{x=0} dy \right\} =$$

$$= -\sum_{i=1}^{i=n} p_i \left\{ \int_0^{x_A} \left| \int_{\alpha_{i-1}}^{\alpha_i} \frac{\cos\alpha}{l}\, d\alpha \right]_{y=0} dx + \int_0^{y_A} \left| \int_{\alpha_{i-1}}^{\alpha_i} \frac{\sin\alpha}{l}\, d\alpha \right]_{x=x_A} dy \right\}, \quad (5)$$

worin

$$m = \frac{d}{h} \quad (6)$$

ist.

Nach Formel (5) wird die Funktion Θ für die einzelnen Sonderfälle berechnet. Zum Beispiel erhalten wir für Rohre von rechteckigem Querschnitt, mit gleichartiger Benetzungsfläche, indem wir d der Hälfte der langen Seite des Rechteckes und h der Hälfte der kurzen Seite gleichsetzen, den Koordinatenursprung in den Mittelpunkt des Querschnittes verlegen und die ξ-Achse parallel zur langen Seite führen:

$$\Theta(m;\ \xi;\ \eta) = \frac{1}{2} \left\{ \psi \left| \frac{1+\eta}{m(1+\xi)} \right| + \psi \left[\frac{1-\eta}{m(1+\xi)} \right] + \psi \left[\frac{1-\eta}{m(1-\xi)} \right] + \right.$$

$$\left. + \psi \left[\frac{1-\eta}{m(1-\xi)} \right] \right\} - 2\psi \left| \frac{1}{m} \right| - \frac{\pi}{2} \ln [1-\eta^2], \quad (7)$$

worin

$$\psi[u] = \int_0^u \frac{\operatorname{arctg} u}{u}\, du = \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{(-1)^n \cdot u^{2n+1}}{(2n+1)^2} \quad (8)$$

bei $|u| \leqslant 1$, und

$$\psi[u] = \psi\left[\frac{1}{u}\right] + \frac{\pi}{2} \ln [u] \quad (9)$$

bei beliebigen Werten von u (für $\psi[u]$ wurde innerhalb von $0 \leqslant u \leqslant 1$ eine dreistellige Tafel aufgestellt). In (7) $m = \infty$ setzend, erhalten wir den Fall der ebenen (unendlich breiten) Strömung:

$$\Theta(\eta) = -\frac{\pi}{2} \ln [1-\eta^2] = -3.6169 \cdot \log (1-\eta^2). \quad (10)$$

Für kreisrunde Rohre mit gleichartiger Benetzungsoberfläche erhalten wir bei Verlegung der Koordinatenursprungs in den Mittelpunkt des Querschnitts:

$$\Theta(r') = -\frac{\pi}{2} \ln [1 - r'^2], \tag{11}$$

worin $r' = \frac{r}{R}$, r die Entfernung des Rohrzentrums von dem betrachteten Querschnittspunkt und R den Rohrhalbmesser bezeichnet.

Unter Verwendung des Symbols Θ und fortwährender Beibehaltung des Koordinatenursprungs im Punkte der Grösstgeschwindigkeit kommen wir zu nachfolgender vereinfachten Schreibweise der Gleichung (2) bzw. (3):

$$v_{\xi;\,\eta} = v_{\max} - k \cdot \Theta(m;\, \xi;\, \eta). \tag{12}$$

Integrieren wir (12) über die Querschnittsfläche und teilen das Ergebnis der Integrierung durch diese Fläche, so finden wir:

$$v_m = v_{\max} - k \cdot \Omega(\Phi), \tag{13}$$

worin

$$\Omega(\Phi) = \frac{\int_{\omega} \Theta(m;\, \xi;\, \eta)\, d\omega}{\omega} = [\Theta(m;\, \overline{\xi};\, \overline{\eta})]_{v=v_m} \tag{14}$$

und Φ ein Kriterium der Querschnittsform ist, von dem allein die Zahl Ω abhängt (hier und im weiteren ist in dem Begriff der Form auch die relative Verteilung der Rauhigkeit mitverstanden). Im Sonderfall rechteckiger Rohre mit gleichartiger Benetzungsfläche ist

$$\Omega(\square;\ m) = 0.964 + \frac{1}{m} \ln m - 2\psi\left[\frac{1}{m}\right] + 2.500 \cdot \frac{1}{m} - \\ - \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{(-1)^n}{n\,(2n+1)^2\,(2n+2)\,m^{2n+1}}, \tag{15}$$

was für die ebene Strömung $\Omega(\text{eben}) = 0.964$ ergibt; für Rohre mit quadratischem Querschnitt $\Omega(\square;\ 1) = 1.657$. Für kreisrunde Rohre:

$$\Omega(\bigcirc) = \frac{\pi}{2} = 1.571. \tag{16}$$

Aus (14) und den Eigenschaften von Ω folgt, dass $[\Theta(m;\, \xi;\, \eta)]_{v=v_m}$ weder von den absoluten Geschwindigkeitsgrössen, noch von den absoluten Querschnittsausmassen und den absoluten Rauhigkeitsgrössen abhängig ist und für alle Strömungen von der gleichen Querschnittsform unverändert bleibt.

Auf Grund dieses Sachverhalts legen wir folgende Eigenschaften der turbulenten Strömungen fest:

1. In jedem beliebigen Strome gleich bleibender Querschnittsform stellt sich die der mittleren Geschwindigkeit v_m gleiche örtliche Geschwindigkeit $v_{\xi;\,\eta}$ in ganz bestimmten Punkten ein, deren Lage weder von der absoluten Grösse der mittleren, noch von derjenigen der örtlichen Geschwindigkeit abhängt.

2. In allen Strömen von gleicher Querschnittsform sind die unveränaerlichen Isotachen $v = v_m$ der Lage und der Form nach und folglich duch ihren relativen Ausmassen nach untereinander gleich.

Gleichung (14) ist die Gleichung der Isotache $v = v_m$. Im Sonderfall der ebenen Strömung ist $\eta_m = 0.677$, und für kreisrunde Rohre mit gleichartiger Benetzungsfläche ist

$$r'_m = \sqrt{1 - \frac{1}{c}} = 0.795. \tag{17}$$

Um die obenangeführten Ergebnisse auf Grund der vorgeschlagenen Annahmen zu erhalten, ist nur eine einzige Eigenschaft des Parameters k — seine Identität in allen Punkten ein und derselben gleichförmigen Strömung—hinreichend. Um die Abhängigkeit k von den Strömungselementen aufzustellen, erinnern wir uns daran, dass dieser Parameter dazu bestimmt ist, die Abhängigkeit der Geschwindigkeitsverteilung von der Dichte ρ, der Zähigkeit ν, der Reynolds'schen Zahl R_e und den spezifischen Widerstandskräften τ_0 in ihren Ausdrucksformen zu vereinheitlichen. Eine eingliedrige Struktur der Formel für k voraussetzend, erhalten wir:

$$k = c \cdot R_e^{\alpha} \cdot \rho^{\beta} \cdot \nu^{\gamma} \cdot \tau_0^{\delta}, \tag{18}$$

worin c ein dimensionsloser und für alle Strömungen gleicher Koeffizient— eine Universalkonstante—ist. Wenn wir, was aus (12) oder (13) folgt, in Betracht ziehen, dass k die Dimensionen einer Geschwindigkeit hat, finden wir:

$$\beta = -\frac{1}{2}; \quad \gamma = 0; \delta = +\frac{1}{2}, \tag{19}$$

folglich ist

$$k = c \cdot R_e^{\alpha} \cdot \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}. \tag{20}$$

Setzen wir k aus (20) in (13) ein, so erhalten wir für den allgemeinen Fall:

$$\frac{v_{\max} - v_m}{\sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}} = c \cdot \Omega(\Phi) \cdot R_e^{\alpha}, \tag{21}$$

und für runde gleichartige Rohre, entsprechend (16):

$$\frac{v_{\max} - v_m}{\sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}} = c \cdot \frac{\pi}{2} \cdot R_e^{\alpha}. \tag{22}$$

Durch die Versuche Nikuradzes [1] an gleichartigen Kreisrohren wurde festgestellt, dass $\frac{v_{\max} - v_m}{\sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}}$ gleich 4.03 — 4.08 d.h. sehr nahe 4, und von R_e unabhängig ist. Indem wir annehmen, dass die Abhängigkeit von R_e mit der Querschnittsform in keinem Zusammenhang steht, rechnen wir auch für den allgemeinen Fall

$$\alpha = 0; \quad c \cong \frac{8}{\pi} \cong 2.55, \tag{23}$$

woraus

$$k \cong 2.55 \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}} \tag{24}$$

folgt, was nach Substitution in (12)

$$v_{\xi;\eta} = v_{\max} - 2.55\sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}} \cdot \Theta(m;\ \xi;\ \eta) \tag{25}$$

gibt.

Mittels Einsetzung des Ausdrucks für $v_{\max}$ aus (13) und Ausdrückens von $\sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}$ durch das Gefälle der Drucklinie (piezometrischen Linie) I und durch den hydraulischen Radius R:

$$\sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}} = \sqrt{g \cdot R \cdot I}\,, \tag{26}$$

worin g — die Schwerkraftbeschleunigung ist, bekommt die Formel (25) eine für die praktische Auswertung bequemere Gestaltung:

$$v_{\xi;\eta} = v_m - 2.55\sqrt{g \cdot R \cdot I}\,[\Theta(m;\ \xi;\ \eta) - \Omega(\Phi)] \tag{27}$$

für den allgemeinen Fall, und

$$v_{r'} = v_m + 4\sqrt{g \cdot R \cdot I}\,[1 + \ln(1 - r'^2)] \tag{28}$$

für den Fall eines kreisrunden Rohres mit gleichartiger Benetzungsoberfläche.

Die oben dargelegten Ergebnisse wurden unter der Voraussetzung erhalten, dass die in Betracht gezogenen Strömungen einen in sich geschlossenen benetzten Umfang haben. Zur genäherten Berechnung von Strömungen mit freier Oberfläche kann man ein bereits bekanntes Verfahren anwenden. Die freie Oberfläche der gegebenen Stromung behandeln wir als Symetrieebene einer gedachten Strömung mit in sich geschlossenem benetzten Umfang, deren untere Hälfte die gegebene Strömung darstellt. Indem wir weiterhin annehmen, dass die Geschwindigkeitsverteilung in der gegebenen Strömung die gleiche sein wird, wie die in der unteren Hälfte der ihr entsprechenden verdoppelten Strömung, führen wir die Geschwindigkeitsberechnung der Strömungen mit freier Oberfläche mit den gleichen Formeln durch, wie für die Strömungen mit in sich geschlossenem benetztem Umfang.

Die auf Grund unserer Annahmen erhaltenen theoretischen Geschwindigkeitsverteilungen wurden von uns mit den Versuchsergebnissen Nikuradzes ([1], [2]) für die Fälle eines rechteckigen Rohres ($m = 3.5$) und kreisrunder Rohren verglichen ([3]). Die Ergebnisse der Gegenüberstellung erwiesen sich als völlig befriedigend und dieses erlaubt uns zu glauben, dass die von uns für die Geschwindigkeitsverteilung in turbulenten gleichförmigen Strömungen gemachten Annahmen im Wesentlichen der Wirklichkeit entsprechen dürften. Wir beabsichtigen diese Ergebnisse hierselbst in einem der nächsten Hefte mitzuteilen.

Forschungsinstitut für
Hydrotechnik. Leningrad.

Eingegangen
d. 15. V. 1936.

ZITIERTE LITERATUR

[1] J. Nikuradse, V. D. I., Forschungsheft, 281 (1926). [2] I. Nikuradse, V. D. I., Forschungsheft, 356 (1932). [3] V. Gavrilenko, Verteilung der gemittelten Geschwindigkeiten in turbulenten gleichförmigen Flüssigkeitsströmungen. (Erscheint demnächst in Bd. 19—20 der Nachrichten des wissenschaftl. Forschungsinstitutes für Hydrotechnik, Leningrad).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume II (XI), № 9 (95)

BIOLOGICAL PHYSICS

ON THE PROBLEM OF THE CURVE OF THE SPECTRAL SENSITIVITY OF THE EYE

By N. T. FEDOROV and V. I. FEDOROVA

(Communicated by S. I. Wawilow, Member of the Academy, 21. V. 1936)

In any modern textbook of physiology, optics, illumination, colorimetry, pyrometry, photography or photometry, one can find the curve of the spectral sensitivity of the eye also called the curve of the visibility of radiation.

This curve, accepted as a standard in all countries, has its maximum at 555 mμ and was received by Gibson and Tyndall as a combination of their experimental data for 52 persons with the data of Cobl nts and Emerson for 125 persons and the curve of the American Illuminating Engineering Society (I. E. S.) etc. All of these data, however, were received in conditions not guaranteeing a pure photopic cone vision: the field size in Gisbson's and Tyndall's experiments was at 3°, and that of Coblents and Emerson at 2°, and all of the observations were performed in a dark room. Therefore, when in connection with the still greater distribution of the gas discharge lamps, photometrists had to occupy themselves with a strong heterochromic photometry in conditions accepted at the present time im Germany (field size, 1.°05* and light surrounding field at 30°), they immediately noted an inconsistency with the results received by the Flicker Method and Colour Filter Method based on the ordinary standard curve of the spectral sensitivity of the eye (1).

λλ	N. F.	V. F.	λλ	N. F.	V. F.
680	0.018	0.012	560	0.998	0.996
670	0.028	0.027	550	0.945	0.950
660	0.058	0.051	540	0.781	0.884
650	0.104	0.096	530	0.643	0.722
640	0.180	0.170	520	0.492	0.541
630	0.289	0.264	510	0.322	0.337
620	0.421	0.390	500	0.180	0.181
610	0.572	0.541	490	0.118	0.095
600	0.742	0.697	480	0.086	0.078
590	0.886	0.836	470	0.060	0.045
580	0.968	0.944	460	0.040	0.030
570	0.997	0.987	450	0.036	0.024

* At the Session on Illumination of the Group of Physicists of the Academy of Sciences of the USSR, December 1935, in the discussion following the report of Prof. S. O. Maisel, I independently suggested the necessity of introducing a field size of 1.°5.

While searching for an explanation of this fact, Arndt (2), by means of the Flicker Method, determined the ratio between the spectral sensitivities of two lines of mercury $\lambda=578$ mμ and $\lambda=546$ mμ for 47 observers with normal colour vision, and instead of the standard ratio $V_{578} : V_{546}=0.899$, found that the average ratio $V_{578} : V_{546}=1.036$. The distribution of the values of this ratio of the various observers lay well on the probability curve. It is necessary to note that the lowest ratio received by Arndt was 0.92, *i. e.* higher than the standard 0.899.

Arndt states that on the basis of the one ratio which he determined, it is not possible to come to any kind of conclusion as to the course of the entire

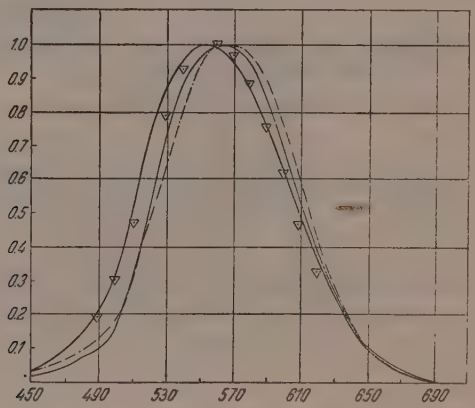


Fig. 1.

curve, but he points to the great possibility that its maximum should lie, not at 555 mμ but close to 565 mμ.

We completely determined these curves of spectral sensititvity for our own eyes, in the process of our experiments on colour vision presented at the XV International Physiological Congress (3). The ratio $V_{578} : V_{546}$ for V. F. equalled 1.028 and for N. F., 1.095, and the maximum $\lambda'_{max}=564$ mμ and $\lambda''_{max}=565.5$ mμ respectively. These curves were received experimentally by the Cascade Method ($\Delta\lambda=8$mμ) in conditions of a pure cone vision (field size, close to 1.°5, full light adaptation and daylight illumination in the laboratory) on the Helmholtz's Colour Mixing Spectrometer, shown in Fig. 1 (see also the Table, p. 375).

The relative spectral energy distribution in the light from the source used was determined on the Koenig-Martens spectrophotometer in comparison with a vacuum lamp of a definite colour temperature and a Hefner lamp. The resulting figures were corrected for dispersion and for light absorption by the optic parts of the apparatus.

For comparison, the standard curve of spectral sensitivity is also recorded in Fig. 1., and we see, as could have been expected, that it is not completely displaced on the side of the long spectral waves and that its red end, where the sensitivity of the rods is practically equal to zero, remianed almost without change.

It is necessary to stress that the spectral luminosity curves calculated for our eyes in conditions of dark adaptation and field size close to 2°, closely co-

incide with the luminosity curve calculated on the basis of the standard visibility curve [as is seen by our papers (4)].

In order to be sure that the curve of the spectral sensitivity for our eyes had not changed noticeably since 1929 we recently redetermined the curve for one of us in a dark room with a field size of 2°. The maximum proved to be about 560 mμ. The values for the other wave lengths are recorded in Fig. 1 by triangles. We see that they lay much closer to the international curve of visi-

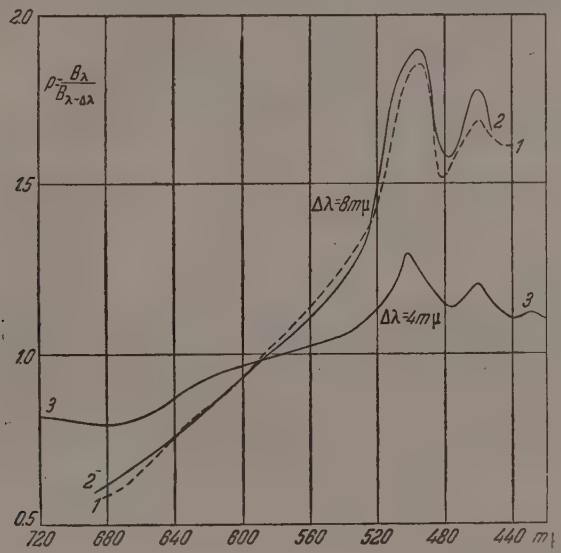


Fig. 2.

bility V, than to the curve (dotted line) for N. F. received under conditions of pure cone vision.

We wish to note still another fact which is also reflected on the final curve.

In determining the spectral luminosity curve by the Cascade Method we first build a curve for the ratio $p=\frac{B_\lambda}{B_{\lambda-\Delta\lambda}}$ from wihch we already compute B. This curve ratio is shown in fig. 2. and on it we find characteristic «humps» (elevation) in the blue part. These «humps» do not depend on the apparatus used. On the same figure we show the value for $p(\lambda)$ of N. F.'s eyes which he received in 1925 with an arc lamp and concave grating on the large spectral apparatus of the II Physical Institute of the University of Vienna, giving a spectrum of the first order 108 cm long. These «humps» are also found in the curve $p(\lambda)$ for the average curve of Gibson and Tyndall(5), for that of F. Exner (6) and others (7). The presence of these «humps» can be explained, as we showed in 1928 (8):

1. The influence of selective absorption in the yellow spot and other ocular media;

2. The fluorescence of the eye ocular media.

By the way we also showed that the presence of a fluorescing solution of esculin between the eye and ocular slit, greatly increases these «humps» while the extinction of the fluorescence decreases these «humps» to normal.

These «humps» are not present in the results received by Coblents and Emerson by the Flicker Method. They also disappeared in the final standard curve of visibility since for this part of the spectrum Gibson and Tyndall took the old results of the I. E. S.

Assuming, however, that several basic characteristics of our eye are included in them, we consider it necessary that these characteristics be also reflected in the international curve of the spectral sensitivity of the eye.

Consequently we see, no matter how paradoxical it sounds, that the international curve of the spectral sensitivity of the eye, based on the experimental data of more than 250 persons, records the peculiarities of our colour vision much worse than the few curves for scotopic, rod vision.

All of this makes it absolutely necessary and urgent that a new determination of the curve of the spectral sensitivity of the eye of a great number of persons in conditions of pure cone vision be made.

Optical Laboratory.
Alle-Union Institute of Experimental Medecine.
Moscow

Received
21. V. 1936

REFERENCES

[1] W; Arndt, Das Licht, 4 (1936). [2] W. Arndt, *loc. cit.* [3] Бюл. ВИЭМ. 4 (1936); ИМЕН, 10 (1935). [4] N. Fedorov, C. R. Acad. Sci. URSS (1928); N. Fedorov und V. I. Fedorova, ZS. f. Phys., B. 57 (1929); N. Fedorov und V. I. Fedorova, Naturwissenschaften, 40 (1928). [5] K. Gibson and Tyndall, B. St. Sci. Pap., 475 (1923). [6] F. Exner, Wien. Ber., Abt. II-a, Bd. 129 (1920). [7] E. Haschek, Wien. Ber. Abt. II-a, Bd. 136 (1927); R. G. Weigel, Untersuchungen über die spektralrelative Hellempfindlichkeit des Auges, Karlsruhe (1932). [8] N. Fedorov und V. I. Fedorova, *loc. cit.*

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume II (XI). № 9 (95)

CHIMIE PHYSIQUE

POLARITÉ ET TAUTOMÉRIE

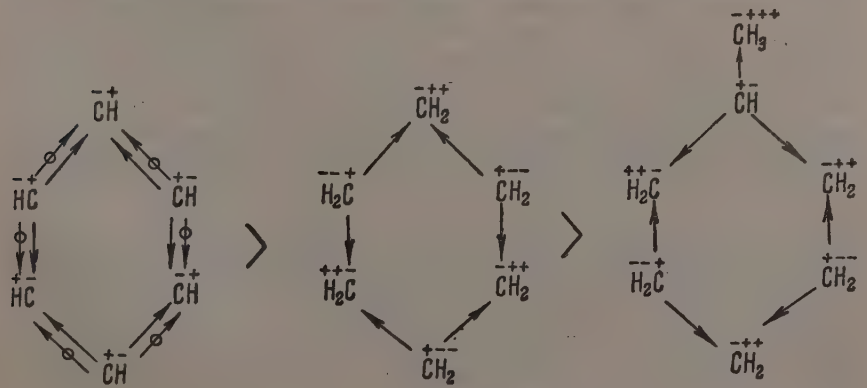
Par V. RASUMOVSKIJ

(Présenté par N. Semenov, de l'Académie, le 20. III. 1936)

Puisque chaque molécule a en propre une valeur strictement déterminée des forces de résistance intramoléculaire et en tant que dans les molécules les plus labiles cette valeur, quoique faible, est toujours différente de zéro, pour autant les transformations tautomériques des molécules de tous les composés chimiques, sans exception aucune, doivent présenter un caractère franchement discontinu. D'autre part, les forces de résistance intramoléculaire ne jouent pas seulement le rôle de frein interrupteur de la continuité des transformations tautomériques des molécules ou stabilisateur de leurs diverses modifications, mais peuvent également être envisagées comme des indices de la stabilité des molécules à la désagrégation.

Cette dépendance entre les forces de résistance intramoléculaire et la stabilité des molécules à la désagrégation se manifeste avec une évidence particulière dans la comparaison des molécules du cyclohexane et du benzène.

Considérant que le degré de rapprochement vers les atomes est plus grand pour les électrons de valence libres que pour ceux mis en doublets et que, d'autre part, le degré de rapprochement des électrons de valence est bien plus grand pour les atomes de carbone du groupe CH que pour ceux du groupe CH_2, nous pouvons conclure: 1) les atomes doivent être plus ionisés dans la molécule du benzène que dans celle du cyclo-hexane et 2) les forces de résistance intramoléculaire s'exerçant dans le système du benzène doivent être supérieures à celles propres au système du cyclohexane.



De la sorte, malgré son moindre degré d'ionisation, le noyau cyclique à six chaînons saturé du cyclo-hexane doit être moins résistant à la désagrégation que le noyau analogue non saturé du benzène (2).

Ensuite, en juxtaposant les molécules du cyclo-hexane et du méthyl-cyclo-hexane et en tenant compte de ce que le degré de rapprochement des électrons de valence vers les atomes de carbone du groupe méthyle (CH_3) est moindre que pour ceux du groupe méthylène (CH_2) nous pouvons en conclure que le degré d'ionisation et la grandeur des forces de résistance intramoléculaire doivent être plus élevés pour la molécule du cyclo-hexane que pour celle du méthyl-cyclo-hexane.

Il résulte de là que les molécules du cyclo-hexane doivent être plus résistantes à la désagrégation à les comparer avec celles du méthyl-cyclo-hexane (3).

Selon les idées par nous suggérées même des molécules telles que celles de Br_2, Cl_2, C_2H_6, N_2, F_2, N_2H_4, O_2... sont à envisager comme tautomères. Ici les mouvements symétriques dans l'espace et dans le temps, uniformément alternés des électrons de valence font qu'à chaque instant donné ces électrons se trouvent tantôt dans la sphère d'attraction d'un atome quelconque du système, tantôt dans celle de quelque autre atome voisin. De cette façon, dans les molécules du type de Cl_2, Br_2, C_2H_6... un seul et même atome figure tantôt en qualité d'atome électropositif ou (pour un degré déterminé de mobilité des électrons de valence) de cation, tantôt comme atome électronégatif ou d'anion.

En conséquence, la structure de chaque molécule donnée doit correspondre aux deux formules tautomériques*:

$$(1)\ \overset{+}{Cl} \rightarrow \overset{-}{Cl} \rightleftarrows \overset{-}{Cl} \leftarrow \overset{+}{Cl}\ (2);\quad (1)\ \overset{+}{Br} \rightarrow \overset{-}{Br} \rightleftarrows \overset{-}{Br} \leftarrow \overset{+}{Br}\ (2);$$

$$(1)\quad \overset{-\,-\,-\,+}{H_3\,C} \rightarrow \overset{-\,+\,+\,+}{C\,H_3} \rightleftarrows \overset{+\,+\,+\,-}{H_3\,C} \leftarrow \overset{+\,-\,-\,-}{C\,H_3}\quad (2).$$

Avec l'augmentation du degré de mobilité des électrons (c.-à-d. avec l'accroissement de la température ou pour des influences ioniques extérieures) dans les molécules à polarité latente considerées il s'y accomplit, en plus du déplacement de l'équilibre entre leurs deux formes tautomériques en faveur de l'une d'elles, en même temps le passage des molécules données à l'état polaire explicite ou ionique. Il va de soi que plus grand sera le degré d'accroissement de la mobilité dans les dites molécules à polarité latente, d'autant plus grand en sera le nombre de celles qui passeront à l'état ionique. Cependant quelque grand que fût le degré de mobilité des électrons des molécules du type de Br_2, Cl_2, C_2H_6..., toujours est-il que, en vertu de l'action au sein du système de forces d'attraction exercées par les atomes à charges positives Br^+, Cl^+, C^+ ..., une certaine partie des dites molécules se trouvera à l'état non ionique. Une preuve immédiate de l'existence des tautomères ionique et de polarité latente du chlore nous est fournie par l'existence de deux formes de la molécule du chlore dont l'une n'est pas hydrolysée, tandis que l'autre est fortement soumise à l'hydrolyse.

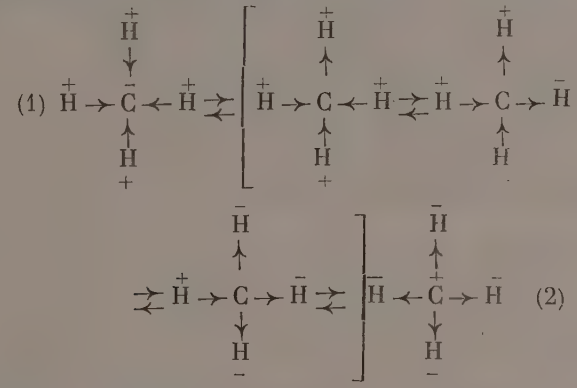
Dans les molécules du type de CH_4 non seulement les degrés de rapprochement des électrons de valence vers les atomes voisins sont inégaux, mais il en est de même pour les durées de séjour des dits électrons dans les sphères d'attraction des atomes voisins des molécules données. En même temps, les molécules du type du méthane sont tautomériques.

---

* La structure des molécules non polaires non saturées de C_2H_2, N_2, C_2H_4, O_2... comporte une expression plus compliquée.

Cela s'explique par le fait que dans la molécule de CH_4 la durée de séjour des électrons de valence dans la sphère d'attraction de l'atome de carbone n'est que relativement ou dans une certaine mesure finie plus grande que pour la sphère d'attraction des atomes d'hydrogène. Derechef, plus sera faible le degré de mobilité des électrons de valence dans les molécules du méthane, d'autant moindre sera la différence des durées de séjour des électrons de valence dans les sphères d'attraction des atomes de carbone et d'hydrogène, et partant d'autant plus rares seront les moments d'état polaires des molécules données.

Il découle de là que plus sera faible le degré de mobilité des électrons dans les molécules du méthane, d'autant plus vite s'y effectueront les regroupements tautomériques des électrons:

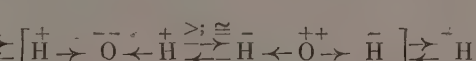


D'autre part, à un haut degré de mobilité des électrons dans la molécule de méthane (1) les électrons de valence seront plus solidement fixés aux atomes d'hydrogène; pour cette raison, dans le cas d'un haut degré de mobilité des électrons, les propriétés ioniques des molécules de méthane feront saillie d'une façon plus accentuée et l'équilibre entre leurs formes tautomériques sera déplacé du côté des molécules où tous les atomes d'hydrogène sont électropositifs.

Cette dernière conclusion se trouve en pleine conformité avec ce fait que les molécules du méthane, dans certaines conditions, forment des sels facilement hydrolysables comme, par exemple, C_3Al_4 et Be_2C.

Les transformations tautomériques de l'eau, également, sont déterminées par le fait que les électrons de valence ont des durées de séjour dans la sphère d'attraction de l'atome d'oxygène dépassant dans des proportions finies seulement celles relatives à l'atome d'hydrogène.

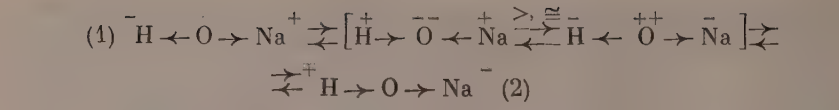
Ainsi, la structure de la molécule de l'eau doit s'exprimer par les formules tautomériques suivantes:



Par conséquent, dans chaque molécule d'eau un seul et même atome d'hydrogène figure non seulement en qualité d'atome électropositif ou d'ion d'hydrogène, mais en même temps également en qualité d'atome à charge négative ou d'ion d'hydroxyle.

La tautomérie des molécules du type de NaOH est déterminée non seulement par une certaine durée de séjour des électrons de valence dans la sphère d'attraction des atomes d'hydrogène, mais, de plus, aussi par des instants de séjour de ces électrons dans la sphère d'attraction des atomes de sodium.

Donc, l'atome d'hydrogène, dans la molécule de NaOH, ne porte pas seulement les fonctions d'ion d'hydroxyle, mais il manifeste aussi celles d'ion d'hydrogène:

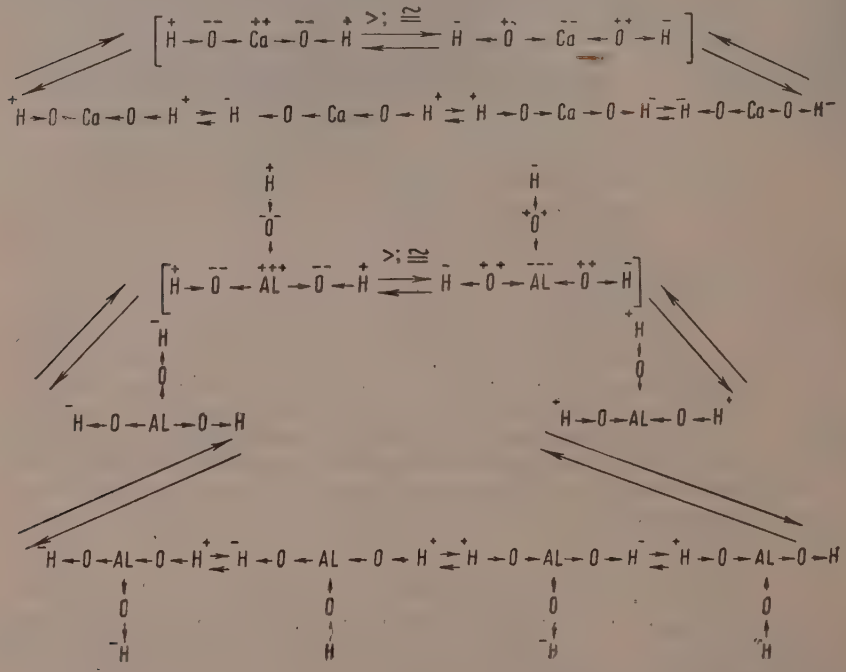


(1) $\bar{H} \leftarrow O \rightarrow Na^{+} \rightleftarrows \left[\overset{+}{H} \rightarrow \overset{--}{O} \leftarrow \overset{+}{Na} \rightleftarrows \bar{H} \leftarrow \overset{++}{O} \rightarrow \bar{Na} \right] \rightleftarrows$

$\rightleftarrows {}^{+}H \rightarrow O \rightarrow Na^{-}$ (2)

De là, l'alcali NaOH est capable également d'assumer le rôle d'acide! Et puisque la différence des charges entre Na et O est plus fortement accentuée qu'entre O et H (conformément à cela dans LiH et NaH c'est l'hydrogène qui est anion), la dureé de séjour des électrons de valence dans la sphère d'attraction de l'atome de Na sera bien moindre que dans celle de l'atome de H. C'est pour cela précisément que NaOH est une base forte.

Les transformations tautomériques des molécules de $Ca(OH)_2$ et de $Al(OH)_3$ sont caractérisées non seulement par le fait que les atomes d'hydrogène y figurent tantôt en qualité d'ions d'hydrogène, tantôt à titre d'ions d'hydroxyle, mais elles trouvent encore leur expression dans ce fait que dans une seule et même molécule à chaque instant donné coexistent des atomes d'hydrogène figurant dans ces deux rôles opposés:



Par conséquent, les molécules telles que $Ca(OH)_2$ et $Al(OH)_3$ peuvent non seulement assumer à tour de rôle tantôt le caractère de base tantôt d'acide, mais parallèlement elles sont capables de présenter en même temps des qualités basiques et acides.

D'accord avec le fait que la différence des charges pour Ca, Ba et notamment Al avec O est bien moindre que pour Na avec O, $Ca(OH)_2$ et $Ba(OH)_2$ et surtout $Al(OH)_3$ doivent être des bases beaucoup plus faibles que NaOH.

Dans les molécules des alcools et des amines les durées de séjour des électrons de la liaison de valence H—O et H—N dans la sphère d'attraction des atomes d'hydrogène les caractérisent comme des bases:

Or, dans ces mêmes molécules de sintervalles de temps consacrés au séjour des électrons des liaisons de valence H—O et H—N dans la sphère d'attraction des atomes d'azote et d'oxygène et des électrons des liaisons de valence C—O et C—N dans la sphère des atomes de carbone caractérisent les alcools et les amino-composés comme des acides:

Il s'ensuit de là que la force de basicité des amines et des alcools doit se déterminer par les durées de séjour des électrons des liaisons de valence H—O et H—N dans la sphère d'attraction des atomes d'hydrogène.

Et puisque les durées de séjour des électrons des liaisons H—O et H—N dans la sphère d'attraction des atomes d'hydrogène seront d'autant moindres que la grandeur des forces de résistance intramoléculaire de la molécule donnée est plus élevée, il en résulte que plus seront grandes les forces de résistance intramoléculaire des molécules des amines et des alcools, d'autant sera moindre leur degré de basicité (basoïdité).

C'est pour cela que, en juxtaposant les molécules CH_3NH_2; $C_2H_5NH_2$ et $C_6H_5NH_2$, nous devons conclure que la force de basicité des molécules de CH_3NH_2 et de $C_6H_5NH_2$ doit être sensiblement supérieure à celle de la molécule de $C_6H_5NH_2$.

Il en est de même pour les molécules de CH_3OH et de C_2H_5OH, qui doivent être des bases plus fortes que celle de C_6H_5OH.

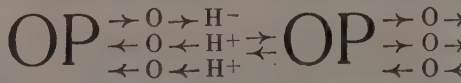
En effet, les phénols, à la différence des alcools, manifestent les propriétés d'acides faibles, tandis que les amines aromatiques sont des bases plus faibles que les amines grasses.

Les transformations tautomériques des molécules des acides du type de HNO_3, RCOOH... tiennent à ce que dans les molécules en question les atomes d'hydrogène ou plus exactement les ions d'hydrogène sont aptes à remplir les fonctions d'ions d'hydroxyle:

Toutefois, en vertu de ce que la différence des charges entre C et O et surtout entre N et O est bien moindre qu'entre H et O, la durée de séjour des électrons de valence dans la sphère d'attraction des atomes de carbone et surtout d'azote sera de beaucoup plus grande que celle des atomes d'hydrogène.

Par conséquent, les molécules de RCOOH et de HNO_3 doivent jouir d'un haut degré d'acidité et en même temps le degré d'acidité de HNO_3 doit être bien plus élevé que pour les acides organiques.

Les molécules des acides du type de H_3PO_4 sont capables de manifester en même temps les propriétés d'acides et celles de bases:



C'est par là que s'explique le faible degré d'acidité des acides polybasiques.

En pareil cas, si les molécules d'alcali jouissent simultanément des propriétés de bases et de celles d'acides, les molécules des acides, à leur tour, cumulent les propriétés d'acides avec celles de bases (basoïdes).

Quant au degré d'acidité ou au degré d'électropositivité de l'ion d'hydrogène des acides, il doit dépendre de la grandeur des forces de résistance intramoléculaire s'exerçant dans les molécules en question, puisqu'il est déterminé en fait par le temps de séjour des électrons de la liaison de valence O—H dans la sphère d'attraction des atomes d'oxygène.

Comme le degré de rapprochement des électrons de valence vers l'atome de carbone du groupe CH_3 est moindre que vers l'atome d'hydrogène dans le groupe CH, c.-à.-d. que $C \rightarrow CH_3 < C \rightarrow CH = C \rightarrow H$, la grandeur des forces de résistance intramoléculaire, le degré d'ionisation et la charge positive de l'ion d'hydrogène de la molécule de HCOOH doivent dépasser ces mêmes grandeurs pour la molécule de CH_3COOH.

De même, l'introduction du groupe méthylique ($\overset{-}{C}H_3\overset{+}{}$) dans la position méta de la molécule du phénol produit une forte augmentation du degré de basicité du phénol (Boyd [4]).

D'une façon tout analogue, puisque la grandeur des forces de résistance intramoléculaire de la molécule de C_6H_5COOH est bien supérieure a celle de la molécule de CH_3COOH, il est évident que le degré d'ionisation et la grandeur de la charge positive de l'ion d'hydrogène de l'acide benzoïque doivent être bien supérieurs à ceux de l'acide acétique.

Pour terminer, il importe de signaler que les molécules de HBr, HF, HCl, CsJ, NaCl, KCl, KJ... sont des molécules tautomériques. Il est de toute évidence que la tautomérie des molécules du type de HBr, HF, HCl, NaCl, CsJ... doit se manifester avec une netteté particulièrement saillante pour les faibles degrés de mobilité de leurs électrons, lorsque les durées de séjour des électrons de valence dans la sphère d'attraction des atomes accepteurs des molécules en question approchent leurs durées de séjour dans la sphère d'attraction des atomes donneurs.

Ainsi donc, plus un moment polaire d'état de la molécule se trouve rapidement compensé par un autre moment égal en grandeur absolue, mais de signe contraire, d'autant plus rapidement devra s'accomplir la transformation tautomérique d'une forme de la molécule en l'autre:

$$H \rightarrow Br \overset{\cong}{\gtrless} H \leftarrow Br; \quad H \rightarrow Cl \overset{\cong}{\gtrless} H \leftarrow Cl;$$

$$Cs \rightarrow J \overset{\cong}{\gtrless} Cs \leftarrow J; \quad Na \rightarrow Cl \overset{\cong}{\gtrless} Na \leftarrow Cl;$$

$$K \rightarrow J \overset{\cong}{\gtrless} K \leftarrow J.$$

Quelque grand, du reste, que puisse être le degré d'ionisation des molécules en question, elles effectueront tout de même, ne fût-ce qu'à très petite vitesse, des passages d'une forme tautomérique en l'autre:

$$H \rightarrow Cl \overset{>}{\lessgtr} H \leftarrow Cl; \quad Na \rightarrow Cl \overset{>}{\lessgtr} Na \leftarrow Cl;$$

$$Cs \rightarrow J \overset{<}{\lessgtr} Cs \leftarrow J.$$

Pour cette raison, même à un degré élevé d'ionisation des molécules de HBr, HCl, HF, CsJ, NaCl, ces molécules doivent être, pour une certaine part, ionisées ou à polarité latente.

On voit aisément que parallèlement avec le changement du degré d'ionisation des molécules il doit s'y passer aussi une altération du degré de mise en doublets de leurs électrons de valence et cela de telle façon qu'à mesure de l'augmentation du degré de rapprochement des électrons de valence des

atomes dans les molécules en question doit s'accroître, en conséquence, leur degré de mise en doublets.

C'est par là que s'explique, par exemple, le passage de HCl de l'état non ionique à l'état ionique, c.-à-d., le passage du gaz chlorhydrique à l'état d'acide chlorhydrique s'accompagne d'un grand effet thermique positif.

En résumé, nous arrivons à la conclusion que les molécules des bases aussi bien que des acides présentent en même temps des propriétés basiques et des propriétés acides.

Par conséquent, c'est le «degré d'acidité» ou la force de l'acide qui doit servir de trait caractéristique de la molécule d'acide, tandis que pour la molécule d'alcali c'est le «degré de basicité» ou la force de la base.

Manuscrit reçu
le 20. III. 1936.

LITTÉRATURE CITÉE

[1] V. Rasumovskij, C. R. Acad. Sci. URSS, 1936, Vol II, nn° 2, 3. [2] N. Zelinskij, Conférence faite au Congrès jubilaire Mendéléeff (1934). [3] A. Balandin, Journ. Chim. Phys. URSS, V, 12 (1934). [4] Boyd, Journ. Chem. Soc. Lond., **107**, 538 (1915).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume II (XI), № 9 (95)

CHEMIE

HYDRIERUNG VON ALUMINIUMNITRID DURCH AKTIVEN WASSERSTOFF

Von N. I. KOBOSEV, B. V. JEROFEJEV und. V. M. SAVINA

(Vorgelegt von N. D. Zelinskij, Mitglied der Akademie, d. 21. V. 1936)

Vorliegende Arbeit befasst sich mit der Ergründung des allgemeinen Charakters der Hydrierung von Aluminiumnitrid (AlN) mittels aktivierten (durch elektrische Entladung) Wasserstoffes. Die Reaktion wurde in einer Röhre ausgeführt (siehe Abb., S. 391).

Die Versuchsanordnung war folgende: auf dem Boden einer U-förmigen Entladungsröhre aus Quarz befand sich in der Entladungszone eine bestimmte Aluminiumnitridauswage; die U-förmige Röhre wurde mit Wasserstoff gespült und zwecks Ausscheidung des Ammoniaks nachher in flüssige Luft gesenkt. Die Hydrierung wurde mittels Wasserstoffes und eines Gemisches von Stickstoff und Wasserstoff (1:3) vollführt; das Gas, welches zwecks Reinigung eine Alkalilösung, sodann einen mit palladiertem Asbest gefüllten Ofen und schliesslich fünf Chlorcalciumkolonnen passierte, durchströmte die Entladungsröhre mit bestimmter Geschwindigkeit unter einem Druck von 1—4 mm.

Bei einigen Versuchen gelangte die statische Methode zur Anwendung. Nach Beendigung des Versuches wurde die flüssige Luft entfernt und das entstandene Ammoniak in Absorptionsgläser geleitet, in denen es weiter abtitriert wurde. Ausserdem wurde der Stickstoffgehalt im Aluminiumnitrid vor und nach dem Versuch bestimmt. Das Aluminiumnitrid entstand durch die Einwirkung des Ammoniaks auf pulverförmiges Aluminium bei 800—900 C°. Der Aluminiumnitridgehalt im erhaltenen Produkte betrug 27—32%. Ein Transformator, von einem 50-Perioden-Strom gespeist, erregte die Entladung. Der Druck bei all diesen Versuchen betrug 1—4 mm; die Stromstärke 35—50 mA.

Aus den in der Tabelle angeführten Versuchen geht es in erster Linie hervor, dass eine Hydrierung des Aluminiumnitrids durch aktiven Wasserstoff bis zur Ammoniakentwicklung stattfindet. Diese Tatsache an und für sich ist von bedeutendem Interesse, da das Hydrieren von Aluminiumnitrid durch molekularen Wasserstoff auf thermischem Wege vermöge des hohen Energiewertes der Stickstoff-Aluminiumbindung unmöglich ist. Die Ergebnisse einiger unserer Versuche sind in der Tabelle angeführt.

	Versuchsmethode	Auswage des Nitrids in g	Zusammensetzung des Gasgemisches	% Gehalt des Stickstoffes im Nitrid vor dem Versuch	% Gehalt des Stickstoffes im Nitrid nach dem Versuch	Versuchsdauer in Minuten	Gesamtmenge des NH_3 in mg in der Auswage	Menge des NH_3 in mg nach Verlauf von 10 Min. pro g Nitrid	Menge des in Reaktion getretenen Stickstoffs in %
1	Dyn. . .	0.5468	$3H_2 + N_2$	9.18	11.41	20	4.06	3.72	6.5
2	» . .	0.5042	$3H_2 + N_2$	9.18	—	50	7.55	3.0	13.45
3	Stat.-dyn.	0.8874	$3H_2 + N_2$	11.12	—	40 {25 stat. 15 dyn.	4.64	1.31	4.77
4	» »	Gleiche Auswage	$3H_2 + N_2$	—	—	50 {10 stat. 40 dyn.	4.85	1.01	9.87
5	Dyn. . . .	»	$3H_2 + N_2$	—	—	70	6.02	0.97	15.34
6	» . . .	»	$3H_2 + N_2$	—	—	70	1.75	0.28	17.10
7	» . . .	»	$3H_2 + N_2$	—	11.98	105	1.26	0.13	18.32
8	» . . .	0.3098	H_2	11.11	—	95	9.97	3.4	23.9
9	» . . .	Gleiche Auswage	H_2	—	—	50	8.24	—	43.60
10	Stat. . . .	0.3532	H_2	11.11	—	20	1.06	1.5	2.79
11	Dyn. . .	Gleiche Auswage	H_2	—	—	30	1.55	1.46	6.05
12	Dyn.-stat.	»	H_2	—	—	40 {30 stat. 10 dyn.	1.64	1.16	9.52
13	Stat.-dyn.	»	H_2	—	11.78	30 {10 stat. 20 dyn.	1.55	1.46	12.76
14	Dyn. . .	»	H_2	11.11	—	58	3.39	0.48	1.73
15	» . .	»	H_2	—	—	50	4.0	0.56	3.59
16	» . .	»	H_2	—	11.68	50	3.2	0.45	4.88
17	Stat.-dyn.	0.4212	H_2	11.11	—	40 {30 stat. 10 dyn.	4.92	2.93	9.09
18	» »	Gleiche Auswage	H_2	—	—	40 {20 stat. 20 dyn.	3.97	2.36	16.13
19	» »	»	H_2	—	—	40 {20 stat. 20 dyn.	2.71	1.61	21.12

Eine nähere Betrachtung der in der Tabelle enthaltenen Angaben gestattet Schlüsse bezüglich des Hydrierungsmechanismus von AlN mittels aktiven Wasserstoffes zu ziehen.

In erster Linie ist der Umstand von Bedeutung, dass nach der Reaktion kein Sinken des Stickstoffgehaltes im Nitrid, sondern vielmehr ein Ansteiger desselben wahrnehmbar ist; das findet beim Hydrieren sowohl mit einem Stickstoff-Wasserstoffgemisch, als auch mit reinem Wasserstoff statt. Es ist hervorzuheben, das die Kontrollversuche, die in Abwesenheit von Aluminiumnitrid an Gemischen aus Stickstoff und Wasserstoff angestellt wurden, nur geringe Ammoniakspuren ergaben.

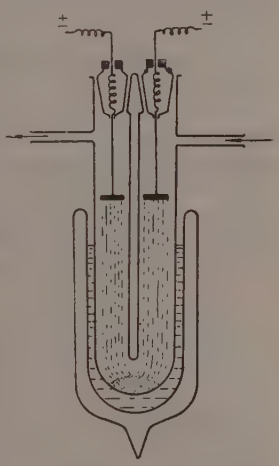
Zweitens erweist sich die Hydrierungsgeschwindigkeit verhältnismässig wenig von der Zeit und folglich auch vom Prozentgehalt des hydrierten Stickstoffes abhängig; dieses ist sowohl bei verschiedener Hydrierungsdauer neuer Nitridauswagen (Versuche 1 und 2), als auch beim Hydrieren ein und derselben Auswage (Versuche 3, 4, 5, 10, 11, 12, 13, 17, 18) der Fall.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, ist die Hydrierungsgeschwindigkeit bei den genannten Versuchen fast konstant bis zum Verbrauch von 13—16% des Stickstoffes im Aluminiumnitrid.

Dieser Umstand ist für das Verständnis des Reaktionsmechanismus von grosser Bedeutung: bei der Einwirkung, nämlich, aktiver Gase auf feste Körper

(z. B. bei Reduktion von Oxyden durch atomaren Wasserstoff) beschränkt sich gewöhnlich die Reaktion auf die erste Aussenschicht, weil die bei der Reduktion entstehende Metallhaut eine völlige Schutzwirkung bezüglich der Wasserstoffeinwirkung gewährleistet.

Die Anzahl der Stickstoffatome auf der unmittelbar an die Entladungszone grenzenden Nitridoberfläche ist augenscheinlich äusserst gering im Vergleich zu der allgemeinen Stickstoffmenge in der Auswage; wenn also die Reduktion des Nitrids auf gewöhnlichem Wege vor sich ginge—unter Bildung einer metallischen Aluminiumhaut auf der Oberfläche, so würde, wenn kein Mischen stattfände, sich nur diese obere Schicht reduzieren und so könnten wir keine beständige Hydrierungsgeschwindigkeit hart bis zu 16% Reduktion erhalten. Dieses legt davon Zeugnis ab, dass das metallische Aluminium nicht als abschirmendes Häutchen auf der Oberfläche des Nitrids verbleibt, sondern zusammen mit dem Stickstof sich in Gestalt von flüchtigem Hydrid absondert. Die Anwesenheit des Aluminiumhydrids unter ähnlichen Verhältnissen ist tatsächlich auf spektroskopischem Wege festgestellt worden (1).



Auf die Bildung flüchtigen Hydrids bei unseren Versuchen weist unmittelbar ein dünner metallischer Aluminiumbeschlag auf denjenigen Teilen der Entladungsröhrenwandung, die nicht durch flüssige Luft abgekühlt worden waren und sich ausserhalb der Entladungszone befanden, hin. Die Entstehung flüchtigen Aluminiumhydrids während der Reaktion erklärt völlig die auf den ersten Blick paradoxe Tatsache einer Steigerung des Stickstoffgehaltes in der Auswage: bei 100%-igem Aluminiumnitrid würde, infolge der gleichzeitigen Ausscheidung von Stickstoff und Aluminium, der Prozentgehalt des Stickstoffes bei der Reaktion augenscheinlich konstant bleiben; da in unserm Nitrid metallisches Aluminium vorhanden war, so wurde auch dieses mithydriert, was ein Sinken des Aluminiumgehaltes und ein Ansteigen des Stickstoffgehaltes in der Auswage zur Folge hatte.

Die chemische Aktivität ist bei unseren Versuchen wahrscheinlich dem atomaren Wasserstoff zuzuschreiben. Darauf weist unter anderem die Tatsache hin, dass eine besonders energische Hydrierung meist dann beobachtet wurde, wenn die Entladung eine Färbung annahm, die für das Spektrum des atomaren Wasserstoffes charakteristisch war.

Infolgedessen lässt sich die Hydrierung des Aluminiumnitrids durch atomaren Wasserstoff auf folgende Weise darstellen:

$$1.\ AlN + 3H \rightarrow Al + NH_3,$$
$$2.\ Al + xH \rightarrow AlH_x$$

Erwähnenswert hierbei ist der Umstand, dass das gebildete Aluminiumhydrid sich nicht mit dem Ammoniak ausfrieren lässt, sondern—zum Teil wenigstens—von Gasstrom mitgerissen wird und sich ausserhalb der Entladungszone bis zur Bildung metallischen Aluminiums zersetzt:

$$3.\ AlH_x \rightarrow Al + \frac{x}{2} H_2.$$

Da dem molekularen Wasserstoff die Fähigkeit, Aluminiumnitrid zu hydrieren, völlig abkommt, kann dieser von uns untersuchte Vorgang augenscheinlich als neue Indikatorreaktion auf atomaren Wasserstoff aufgefasst werden.

Von Interesse ist die untersuchte Reaktion auch im Zusammenhange mit der Frage der Ammoniakbildung aus Gasen in atomarer Form auf festen Oberflächen. Bekanntlich ([2]) macht sich in einem Gemisch aus atomarem Stickstoff und Wasserstoff in gasförmiger Phase praktisch keine Reaktion unter Ammoniakbildung bemerkbar, während beim Zusammentreffen der genannten Gase in atomarer Form auf Metalloberflächen (Fe, Cu, Zn, Ni) eine heftige Ammoniakbildung zustandekommt.

Unsere Versuche, durch die eine Ammoniakbildung beim Anprall von atomarem Wasserstoff auf die Oberfläche des Aluminiumnitrids festgestellt wurde, beweisen, dass die chemische Aktivität des Stickstoffes im Kristallgitter — sogar eines derartig resistenten Nitrides wie AlN — sich der Aktivität der aus Gasenphase an der Metalloberfläche absorbierten Stickstoffatome ebenbürtig erweist.

Ferner geht aus unseren Versuchen hervor, dass die Hydrierungsgeschwindigkeit des in den äusseren Zellen des Aluminiumnitrids befindlichen Stickstoffs jedenfalls mit der Rekombinationsgeschwindigkeit der H-Atome auf der AlN-Oberfläche vergleichbar ist.

Die untersuchte Reaktion liefert auch einen interessanten Hinweis auf die prinzipielle Möglichkeit, metallisches Aluminium unter gleichzeitiger Ammoniakbildung aus niedrigprozentigem Aluminiumnitrid zu gewinnen.

Laboratorium für anorganische Katalyse
an der Moskauer Statsuniversität Pokrowskij.

Eingegangen
d. 21. V. 1936.

ZITIERTE LITERATUR

[1] Kassler u. Stechpel, ZS. anorg. Chemie, 181, 93 (1929). [2] Dixon u. Steiner, ZS. phys. Chemie, **11**, 397 (1931).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1933. Volume II (XI), № 9 (95)

GEOCHEMISTRY

APPLYING OF *VEK*'s IN GEOCHEMISTRY

By A. E. FERSMAN, Member of the Academy

I have applied the name of *EK*'s to conventional values corresponding to the amount of energy emitted at $T=0$ by a charged ion during the formation of a heterovalent or atomic crystal lattice. In addition to that term used by myself (and immediately connected with the lattice distances in Angströms), these values may also be expressed in terms of electronvolts, large calories and in absolute electrostatic units per mole or per ion.

An analysis of the *EK* values obtained from experimental data on the *U* of the lattices of compounds has shown that the *EK*'s in the main characterize the properties peculiar to ions; both rules of Remy are thus seen to be followed with a rare accuracy, viz. all the elements of the helium period occupy a middle position between the adjoining groups of the Mendeleef Table, and the elements of the neon period are a transition from the ions of the rare gas type to the subsidiary groups. These features of the *EK*'s have caused me to conclude that they characterize the energy of the ion not only when the crystal lattice is in process of formation, but also when one ion is being chemically combined with another ion, *i. e.* the energy of «the chemical affinity» of ions (at $T=0$)*. This statement acquires additional weight if the *VEK*'s, *i. e.* the energies of the unit valency of each ion, are compared with one another, one *VEK* being equal to $\frac{EK}{W}$. Since $EK=\frac{W^2}{2R}$ for all the anions, the anion $VEK=\frac{W}{2R}$, *i. e.* very nearly one half of Cartledge's** ionic potential. I give below three tables of *VEK*'s, in the order of their values, the *VEK*'s that had not been obtained from the experimental data on *U* being marked with an asterisk.

Cation Analysis

An elementary line of reasoning shows that the *VEK*'s, being the bond energy of the cations with the negative electric ions, must characterize the power of aqueous solutions to split off $[OH]^{-1}$ ions: the lower the energy of the cation, the greater—other things being equal—is the number of

* In chemistry, the conception of «affinity» can only have a relative significance, depending as it does on the energy state of the atom, and on the thermodinamic conditions of the medium.

** The correlations are somewhat more complex for the cations, but this does not alter the substance of the question.

The Cation *VEK*'s as a Measure of Alkalinity

Table 1

Cations	*VEK*	pH of hydrate formation		Alkalinity
P^{+5}	3.10	—		Cations, which always form anions in geochemistry
V^{+5}	3.03	—		
* $Nb—Ta^{+5}$	2.72	—		
Mn^{+4}	2.28	about 2		
Si^{+4}	2.15	—		
Ti^{+4}	2.10	—		
B^{+3}	2.09	—		
* $Zr—Hf^{+4}$	1.96	2.5—5	Amphoteric cations	of acide type
* V^{+3}	1.77	—		
* Fe^{+3}	1.72	3 —6		
* Th^{+4}	1.70	3.5—4		
Al^{+3}	1.65	4.1—5.5		
Cr^{+3}	1.58	5.4—(6)		
* Sc^{+3}	1.55	—		
* Ti^{+3}	1.55	—		of alcaline type
Be^{+2}	1.33	5 and 6.5		
* TR Cp^{+3}	1.33	6.8		
* TR Y^{+3}	1.32	6.8		
* TR La^{+3}	1.20	8.4		
H^{+1}	1.10—1.20	—		Weak bases
Ni^{+2}	1.09	6.7		Medium bases
Co^{+2}	1.07	6.8		
Fe^{+2}	1.06	5.5	7—8.5 at most	
Mg^{+2}	1.05	10.5		
Mn^{+2}	1.00	8.5—(9)		
Ca	0.87	>11.0		Very strong bases
Sr	0.78	—		
Ba	0.67	—		
Li	0.55	—		
Na	0.45	—		
K	0.36	—		
Rb	0.33	—		
Cs	0.30	—		

OH^{-1} ions (and, consequently, the smaller the number of H_{+1} ions, or, to be more precise, of $[H_3O]^{+1}$ hydroxonium ions).

The reverse value of the cation *VEK* should therefore characterize its alkalinity. I have, for the sake of comparison, shown in the third column (Tabs 1—2) those of the pH which, according to Britton (1929), correspond to the precipitation of the respective hydrates. A consideration of the cation series of the rare gas type gives a complete agreement; we cannot but

Table 2

Cations of subsidiary groups	*VEK*	pH of hydrate formation
* Ge^{+4}	2.63 (?)	—
Pb^{+4}	1.99	—
Zn^{+2}	1.10	5.5—6.5
Cu^{+2}	1.05	5.3—5.8
Mg^{+2}	1.05	7.3 (7.8)
Cd^{+2}	1.00	6.7—8
Pb^{+2}	0.82	6.0
* Cu^{+1}	0.70	—
Au^{+1}	0.65	—
Ag^{+1}	0.60	5.8(?)
Tl^{+1}	0.42	—

Table 3

The Anion *VEK*'s as a Measure of Acidity

Anions	*W*	*VEK*	Acidity
JO_3	—1	0.14	Very strong
MnO_4	—1	0.16	
J	—1	0.18	
NO_3	—1	0.19 (0.23)	
ClO_4	—1	0.21	
Br	—1	0.22	Strong univ. acid
SH	—1	0.23	
CN	—1	0.25	
Cl	—1	0.25	
CrO_4	—2	0.33	Medium dival. acid
SO_4	—2	0.34	
OH	—1	0.37	
F	—1	0.37	Weak trival. acid
CO_3	—2	0.39	
PO_4	—3	0.50	
BO_3	—3	0.56	
SiO_4	—4	0.69	
FeO_4	—5	0.78	Very weak acid
AlO_4	—5	0.80	

point out, however, that the H^{+1} position corresponds pretty nearly to 7.5—8 (which is in agreement with the shifting of the point of neutrality towards the greater pH, as *T* is lowered). The intermediate type ions are located somewhat lower in Table 1, since their precipitation begins at lower pH than this might be expected from a comparison with ions of the rare gas type; in the case of ions of the subsidiary series, this deviation is still greater, there being no full agreement between the order of the *VEK*'s and that of the corresponding pH. This discrepancy is the more marked the greater the polarization of the ion.

Anion Analysis

An exceptionally interesting change of *VEK*'s has been observed in the case of acid radicals and ions, the discussion proceeding on exactly the same lines, with the only difference that the formation of H^{+1} ions is the subject under consideration. Table 3 establishes a complete agreement with the brilliant work of J. Khodakov, who has succeeded in outlining the principles that should underlie the evaluation of the strength of acids; his work provides a basis for a further and more detailed investigation of the problem.

GENERAL CONCLUSIONS

The *VEK*'s obtained from the lattice energy of compounds give in a comparable form the alkalinity and acidity values of ions at $T=0$. The general character of the correlations is also maintained at geochemical and laboratory temperatures *t*. Intermediary ions are close to ions of the rare gas type; the subsidiary series ions show a greater deviation.

Since the *VEK* characterizes the full energy of an ion in a compound divided by *W*, it gives the m e a n energy of unit affinity; as applied to the evaluation of alkalinity and acidity, this does not quite hold good, since the strength of acids or bases differs according to the degree of saturation.

In combining in a certain manner the cation and anion *VEK*'s, we obtain the measure of the neutralization of salts.

Inasmuch as the alkalinity and the acidity of atoms are the most essential chemical properties of an element, the *VEK*'s give a very important qualitative characteristic of its behaviour in the presence of the elements of water.

GEOCHEMICAL CONCLUSIONS

The schemes herein suggested are of great importance in geochemistry, as they may help to explain and theoretically (and even quantitatively) forecast the paragenesis of minerals and elements (taking at the same time into account the pH values of the ions taking part in the process, the oxidation potential and mass law). A few examples are given below.

Geochemical Reactions in a Desert Climate

The highest pH (Na and Ca carbonates) and the lowest pH (free sulphuric acid). A very high oxidation potential. High concentrations of salts. Accumulation of ions shown in the lowest portions of Table 1 and in the highest of Table 3, *i. e.*: soda, nitre, containing Na, K, Rb, Cs; Tl, Ag in the hats of ore veins, and salts of the strongest acids JO_3, NO_3, ClO_4, J, Br, CN and CNS. Minerals characteristic of deserts and iron hats, as, *e. g.*, in Mexico, Chile, and Congo.

Contacts of Acid and Neutral Magmas with Limestones

Absorption of CaO (involving the separation of CO_2), increased number of $[OH]^{-1}$ ions, a rise of the pH system, conversion, in accordance with mass law, of amphoteric cations into complex anions (in the order of their acidity). Variable oxidation potential:

Case A. Low oxidation potential, Fe present as ferrous oxide only; formation of a typical skarn containing pyroxenes and amphiboles. Sulphides.

Case B. High oxidation potential. The whole of Fe converted into ferric oxide and into complex $[FeO_2]^{-2}$ anion. Hematite, garnet, epidote; sulphides either oxidized or segregated.

Case C. Intermediate position. Ferrous and ferric oxides. Formation of $Fe^{+2} + [FeO_4]^{-2}$ (magnetite) of a relatively recent crystallization. Partial formation of ilvaite (garnet, epidote). Preservation of sulphides.

Alkaline magmas

Concentration of alkaline ions (*i. e.* of ions shown in the lower portion of Table 1) in residual melts, or absorption of cations of high basicity (Ca, Mn, Ba, and others). Extreme case of a high pH—agpaitic magmas. Conversion of amphoteric cations into complex anions (relatively recent crystallization). Al^{+3} into $[AlO_2]^{-1}$, Zr^{+4} (zirconium) into $[ZrO_4]^{-4}$, eudialyte, Ti^{+4}, Ti^{+3} into complex titanosilicic anions, Be^{+2} into $[BeO_2]^{-2}$ and so on. Reverse order of crystallization of agpaitic magmas (as compared with the granitic and the miaskitic). High oxidation potential. The process is promoted by the distillation of volatile (anion) components.

Received
4. III. 1936.

REFERENCES

[1] A. Fersman, C. R. Acad. Sci. URSS, II, 3—4, 263—269 (1935); Природа, 9, 17—28 (1935); Успехи химии, IV, 731—755 (1935). [2] Ю. Ходаков, Элементы электростатической химии, p. 1—154 M. (1934).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume II (XI), № 9 (95)

PLANT PHYSIOLOGY

HE INFLUENCE OF THE INTENSITY OF ILLUMINATION ON THE DEVELOPMENT OF THE COTTON PLANT

By V. A. NOVIKOV

(Communicated by A. A. Richter, Member of the Academy, 9. V. 1936)

In visiting the cotton plantations of Middle Asia one cannot help being struck by the stunted growth of those plants that happen to grow in a part of the field adjacent to tree plantations.

At certain hours of the day such plants are shaded by the overhanging trees. The greater the distance from the overshadowing trees, the shorter the period of shading and the more vigorous the growth of the plants. If the growth of the plants is measured in the direction of the shadow cast by the trees, a gradual increase of height may be observed. No such increase is noticeable with respect to those plants that are permanently exposed to sunlight. Not only the growth of the plants, but also their fruit-bearing capacity is affected by the nearness of tree plantations. This observation, however, is confined to those plants that are in the immediate vicinity of trees.

The explanation that suggests itself is that this phenomenon is due to the intensity of illumination. Wherever the latter is reduced, a stunted growth of the plant is observed. This would seem the more plausible as the energy of assimilation measurements made by A. V. Blagoveščenskij (1) at Kaunchi Experiment Station brought to light a sharp fall in the energy of assimilation on dull days, when the sun was hidden by clouds. Thus, on August 25, 1927, a cloudy day, the hourly rate of assimilation was 0.073 g per 1 m² of leaf surface for Navrotski variety, and 0.060 g for N 169 variety.

As against this, the values recorded on August 14, 1927, a sunny day, were 1.46 g and 1.45 g respectively. Analogous results were obtained by the writer at the Astrakhan Experiment Station in 1928 (2).

A reduced rate of assimilation by the cotton plant measured hour by hour on a dull day as compared with a bright day was also observed by S. P. Kostycev in 1929 in the course of the investigation he carried on at Ak-kavak and Kaunchi Experiment Stations (3).

That the cotton plant is highly sensitive to light is a fact that has won general recognition, and cotton is therefore known among agronomists as «a child of the sun». As regards its response to the intensity of light, the cotton plant would thus appear to be highly specialized, and having very limited range of physiological plasticity, which sets definite boundaries to its distribution

area. It was, however, necessary to test by experiments the extent of the specialization of the cotton plant with regard to the intensity of light, as well as the range of its physiological plasticity in this respect.

Such an experiment was likewise rendered necessary by the practical importance of the question as, for instance, the density of sowing, which is determined by the limit of the admissible variation of the factors of the environment, *i. e.* of the mineral water, air and light regime.

The amount of the yeild will in this case be determined by the plasticity of the plant with regard to every individual factor of the environment that is affected by variation in the spacing of plants.

In order, therefore, to determine the causes setting a limit to the density of plants, it is necessary to ascertain the range of the physiological plasticity of the plant with regard to the factors by which it is affected.

The experiments, described below and intended to test the plasticity of the cotton plant with regard to the intensity of light, were carried out in Wagner vegetation vessels, each containing 20 kg of absolutely dry soil. In filling the vessels, 4 g N and 6 g P_2O_5 were added to each. Throughout the vegetation period, the humidity of the soil in the vessels was maintained at 60% of the total humidity capacity. The experiments were made with Navrotski cotton plants.

The sowing took place on May 25 and soon after sprouting the experimental plants were placed in different conditions as regards intensity of illumination.

This was done in one case by placing the vegetation vessel inside a box, the top and sides of which were made of one sheet of gauze; in an other instance a double thickness of gauze was used, while in a third variant the plants were kept in the open air.

The intensity of illumination was in the first instance 47%, and in the second, 21% of the total daylight illumination.

In all the experiments the total duration of the light period remained unchanged. Beginning July 4 and throughout the vegetation period, up to the harvesting of the plants, the height of the plants was measured every ten days. The results of these measurements are shown in Table 1. A record was made of the setting in of the principal phases of development (cf. Table 2). At the end of the experiment, the total yield including the whole of the dry matter, the raw cotton and the individual organs, was weighed (cf. Table 3).

Table 1

Variants	Intensity of illumination (in percentage of full daylight)	Height of plants										
		4 VII	14 VII	24 VII	3 VIII	13 VIII	23 VIII	2 IX	12 IX	22 IX	2 X	12 X
Control plants	100	17.2	22.0	31.0	44.7	55.2	65.7	67.2	67.7	67.8	67.8	67.8
Single sheet of gauze screening	47	18.5	35.0	50.5	57.5	76.0	88.0	92.0	93.0	93.0	93.0	93.0
Double sheet of gauze screening	21	22	34.0	49.0	58.5	75.0	85.5	92.0	92.0	92.0	92.0	92.0

As may be seen from the above table, a lowered intensity of illumination resulted in a more vigorous growth. The stimulated growth of the screened plants did not produce, however, any sickly, struggling plants, On the contrary, screening resulted in the sturdiest plants possessed of the longest sympodia, the fullest development being observable when the illumination had been reduced to 21% of full daylight.

The figure demonstrates the general development of the plants.

Vessel No 310—Light Intensity, 100%; Vessel No 313—Light Intensity 47%; Vessel No 309—Light Intensity 21%.

Table 2

Variants	Light intensity (in % of full daylight)	Date of sowing	Date of sprouting	Date of beginning of budding	Date of beginning of blossoming	Date of beginning of ripening
Control plants	100	25/V	30/V	3/V	27/VII	15/IX
Single gauze sheet screening	47	25/V	30/V	3/V	27/VII	20/IX
Double gauze sheet screening	21	25/V	30/V	3/V	29/VII	20/IX

While the change in the intensity of illumination did not affect the beginning of budding or blossoming, it retarded the beginning of ripening by 5 days in both variants.

Table 3

Variants	Light intensity (in % of full daylight)	Air-dried weight per plant in grams					
		Raw cotton	Stalks	Leaves	Bolls	Roots	Total
Control plants	100	105.32	29.37	45.92	34.67	26.57	241.85
Single gauze sheet screening	47	81.67	66.05	57.5	33.50	20.30	259.02
Double gauze sheet screening	21	91.77	82.85	68.07	35.0	42.60	320.29

The data of Table 3, as well as the above photograph, show that, far from being hampered by screening, the general development of the cotton plant is improved by it.

Both the power of assimilation and the total dry weight of the plants were increased by 32.4% when the intensity of illumination had been reduced to one-fifth of daylight. Nor did the lowered intensity of light reduce the number of blossoms borne by each plant, as this may be seen, *e. g.* from the weight of the bolls which may be taken as equal in all variants. The weight of the raw cotton crop would also confirm this assumption. The reduction of the raw cotton crop was not due to a reduced number of blossoms, but is accounted for by a somewhat retarded (cf. Table 2) ripening and by the shedding of the first buds on the lower branches. This latter circumstance would point to the fact that the retardation of ripening is but an apparent one.

Hence, the cotton plant possesses a very wide range of physiological plasticity as regards intensity of illumination, so that «the term the child of the sun» as applied to it, is but a misnomer.

Since a lowering of the intensity of illumination to as much as one fifth of full daylight does not in itself inhibit the general development of the cotton plant, its stunted growth in the vicinity of arboreal plantations must evidently be due to other causes, as, *e. g.* the interaction of the root systems of the trees and the cotton plant. It would, however, seem quite plausible to suppose that the stunted growth of the cotton plant is due to a temporary lowering of the intensity of illumination. In that case the diminished power of assimilation when the sun is hidden by clouds would be due to the response of the cotton plant to the sudden change in the conditions of illumination.

Laboratory of Physiology, Central Plant Breeding Station, Cotton Institute. Tashkent.

Received 9. V. 1936.

REFERENCES

[1] А. В. Благовещенский, А. Г. Тощевикова и И. М. Курбатов. Тр. Среднеазиатск. гос. ун-та, серия VIII-в, вып. 4 и 5 (1929). [2] В. А. Новиков, Ж. О. Ар. Ю-В, VIII, вып. 2 (1930). [3] С. П. Костычев и Е. К. Кордо-Сысоева, Bull. Acad. Sci. URSS, 6 (1930).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1933. Volume II (XI), № 9 (95)

ZOOLOGIE

ZU DEN REDUKTIONSERSCHEINUNGEN IN DER MORPHOLOGIE DES ERWACHSENEN FROSTSPANNERS *(OPEROPHTHERA BRUMATA L.)*

Von A. MACHOTIN

(Vorgelegt von A. Severcov, Mitglied der Akademie, d. 16. V. 1936)

In der Literatur über den Frostspanner gibt es einige Angaben über Flügeladerung bei Männchen und Weibchen ([3, 4, 5] u. a.). Diese Untersuchungen weisen auf die Reduktion eines bedeutenden Teils der Adern bei den Weibchen hin, welche mit der allgemeinen Reduktion der Flügel und der dadurch bedingten Einbusse der Flugfunktion in Verbindung steht.

Eine grosse Menge von widersprechenden Hypothesen wurde hinsichtlich der Gründe des Micropterismus des Frotspanners und der ihm nahestehenden Formen geäussert. Eine Zusammenfassung dieser Hypothesen ist in Kusnezovs ([4]) Arbeit zu finden. Die meisten Autoren bringen Micropterismus sowie auch Apterismus mit einer sehr späten Entpuppung der Schmetterlinge (Ende September, im Süden und Westen—Dezember, Januar und sogar Februar) in Beziehung und mit der niedrigen Temperatur, bei welcher das Dasein der erwachsenen Form des Frostspanners verläuft.

Vorläufige Nachforschungen haben erwiesen, dass die Aderung der reduzierten Flügel sehr veränderlich ist. Obgleich das ganze Material an einer Stelle (Forst-Institut, Leningrad,) gesammelt worden ist, lassen sich grosse Variationen in der Reduktion der einzelnen Adern beobachten, in ihrem Abgehen, in ihrer gegenseitiger Anordnung und in ihrer Ausdehnung. In bedeutend geringerem Masse gilt das für Aderung der Männchen. In Verbindung mit der Reduktion der Flügel bei den Weibchen ist die Muskulatur der Brust (der Segmente, aber nicht der Gliedmassen) sehr schwach entwickelt im Vergleich zu den Männchen, dementsprechend ist auch die Entwicklung einiger Elemente des Endoskelletts schwach ausgesprochen.

Die Muskulatur des prothorakalen Segments ist bei den Männchen etwas stärker entwickelt, als bei den Weibchen, die Muskulatur der prothorakalen Gliedmassen jedoch ist bei den Weibchen stärker entwickelt; letzterer Umstand macht sich am schärfsten an *Coxa* bemerkbar. Besonders auffalend ist der Unterschied in der Entwicklung der Muskulatur bei den Männchen und bei den Weibchen an der Mittelbrust (*mesothorax*). Eine aussergewöhnliche Kraft erreichen bei den Männchen die Rücken-Längsmuskeln (Abb. 1, *6*) *(musculi noti* nach Voss und Webers Terminologie, oder *musculi mesonoti*—nach Lux,

oder *musculi primo del mesonoto*—nach Berlese), die mit dem Vorderende am konvexen Vorderteil der Mittelburst befestigt sind, mit dem Hinterende aber am Auswuchs des Endoskeletts der Mittelbrust, welcher von Berlese *mesophragma* genannt wird. Dieses äusserst stark entwickelte *mesophragma* reicht bis weit in die Hinterbrust hinein, deren Muskulatur verhältnismässig nicht so stark entwickelt ist, hauptsächlich aus dorsoventralen Muskeln besteht und vielleicht nur um ein weniges die entsprechende Muskulatur des Weibchens übertrifft.

Die dorsoventrale Muskulatur der Mittelbrust des Männchens zerfällt in den lateralen und in den medialen Büschel hinsichtlich des Flügels und

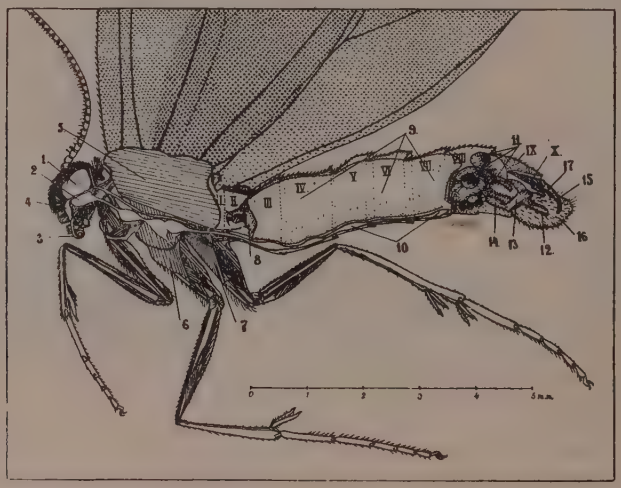


Abb. 1. FROSTSPANNER RECHTE HÄLFTE DES MÄNNCHENS IM SAGITTALEN SCHNITT (allgemeine Organisationszüge).

I—Oberschlundganglion; 2—Unterschlundganglion; 3—Rüssel; 4—Speiseröhre; 5—musculi noti; 6—musculi dorsoventrales der Mittelbrust; 7—musculi dorsoventrales der Hinterbrust; 8—tympanales Organ des zweiten (?) Brustsegments; 9—der angeschwollene Kropf mit Luft gefüllt; 10—Bauchnervenkette; 11—durch den geschwollenen Kropf zusammengedrückte Geschlechtsapparat, Hinterdarm und Malpighigefässe; 12—penis; 13—vallum penis; 14—saccus; 15—uncus; 16—valvae; 17—anus; I,II,.., IX, X—entsprechende Abdominalsegmente.

ist ebenfalls bedeutend mehr entwickelt, als die entsprechenden Muskeln des Weibchens.

Die Mittelbrust des Weibchens besitzt ein sehr kleines Mesophragma und die *musculi noti* bilden nur kleine flache Strängchen (Abb. 2, *5*).

Die Muskulatur der distalen Teile der Füsse von Mittel- und Hinterbrust übertrifft beim Weibchen ebenso wie an der Vorderbrust die entsprechende Muskulatur des Männchens.

Es muss hier verzeichnet werden, dass nicht nur die Flügel die Reduktion erlitten haben, sondern auch eine ganze Reihe von anderen Organe. So hat auch der ganze Verdauungsapparat eine bedeutende Reduktion erfahren.

Die Mundwerkzeuge sind bei den Männchen ein wenig stärker entwickelt als bei den Weibchen. Der Rüssel besteht aus zwei vereinigten Schaufelchen, er bildet bei den Männchen einen Schnörkel mit einer Spirale von 1.25

bis 1.75 Windung und übertrifft etwas in ausgezogenem Zustande die Höhe des Kopfes (ungefähr im Verhältnis von 8 : 7).

Beim Weibchen ist der Rüssel ebenso wie die Flügel stark veränderlich, die Hälften des Rüssels sind oft geteilt, nur leicht gebogen und erreichen an Länge etwa die Hälfte der Kopfhöhe; doch bisweilen ist er dem Rüssel des Männchens der Grösse, Krümmung und Art der Vereinigung der Hälften nach sehr ähnlich.

Diese Erscheinungen bestätigen den noch von Darwin ausgesprochenen Grundsatz, dass in Reduktion befindliche Organe besonders zur Veränderlichkeit geneigt sind, wie im Grade ihrer Reduktion, so auch in anderen

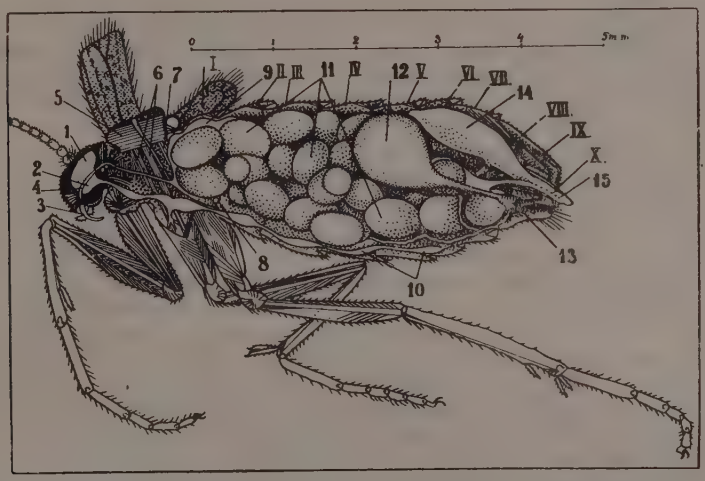


Abb. 2. FROSTSPANNER. RECHTE HÄLFTE DES WEIBCHENS IM SAGITTALENSCHNITT (allgemeine Organisationszüge).

1—Oberschlundganglion; 2—Unterschlundganglion; 3—Rüssel; 4—Speiseröhre; 5. musculi noti; 6—musculi dorsoventrales der Mittelbrust; 7—musculi dorsoventrales der Hinterbrust; 8—Reduziertes Tympanalorgan; 9—der mit Luft gefüllte Kropf; 10—Bauchnervenkette; 11—reife Eier in Eiröhren, fast die ganze Bauchhöhle ausfüllend; 12—bursa copulatrix; 13—Öffnung der bursa copulatrix; 14—coecum; 15—anus; I, II, ..., IX,X—entsprechende Abdominalsegmente.

Hinsichten. Letzteres wird besonders merklich beim Vergleich mit der viel geringeren Veränderlichkeit bei normal sich entwickelnden Organen.

Bei beiden Geschlechtern sind ziemlich stark entwickelte *peliferi*, eingliedrige, auf einem Vorsprung sitzende *palpi maxillares* und gut entwickelte dreigliedrige *palpi labiales* vorhanden.

Die Speiseröhre stellt bei beiden Geschlechtern ein feinstes Röhrchen dar. Der Kropf, ist im Gegenteil stark entwickelt, besonders bei den Männchen, wo er einen grossen äusserst dünnwandigen Sack bildet, der im vorderen und mittleren Teile des Abdomens liegt und mit Gas ausgefüllt ist. Unwillkürlich drängt sich der Vergleich mit dem Darm der Eintagsfliegen auf, wo er ebenfalls als ein gasgefüllter aerostatischer Apparat auftritt (7). Bei den Weibchen ist dieser lufthaltige Sack erheblich kleiner und von dem stark entwickelten Eierstock, der in die hinteren Brustsegmente hin-

überragt, zusammengedrückt. Der Magen ist ziemlich gut entwickelt. Hinter ihm münden in den Darm vier Paar Malpighigefässe, die sich paarweise vereinigen, wobei auch diese Durchflüsse wieder paarweise ineinander fliessen, so dass in den Darm nur noch zwei Kanälchen münden, die sich vordem zu kleinen *bulbi* erweitern. Der Dünndarm *(ileum)* ist verhältnismässig schmal, aber bedeutend dicker, als die Speiseröhre. Der Blinddarm *(coecum)* ist stark entwickelt. Bei eben ausgeschlüpften Schmetterlingen ist er mit orangefarbiger Flüssigkeit ausgefüllt, die bald herausgeworfen wird, so dass das *coecum* zusammenfällt. Der Blinddarm besitzt eine ziemlich starke Muskulatur und ist zu vermikulären und peristaltischen Bewegungen befähigt (Fig. 2, *14*).

Wenn wir die morphologischen Eigentümlichkeiten des Frostspanners, welche durch die obigen vorläufigen Untersuchungen festgestellt wurden, zusammenfassend analysieren, können wir folgende Momente hervorheben:

a) der Verlust der Flugfunktion beim Weibchen hat zur stärkeren Ausbildung der Gliedmassenmuskulatur geführt (Substitution der Funktion, dritte Art nach A. N. Sewertzoff).

б) Die Reduktion des Darmes, besonders bei den Männchen, hat die Umwandlung des Kropfes in einen aerostatischen Apparat ermöglicht, welcher das Körpergewicht stark erleichtert (Funktionswechsel von A. Dorn).

Offenbar steht alles Gesagte im Zusammenhang mit der ganzen Evolutionsrichtung der erwachsenen Form des Frostspanners, die in einigen Hinsichten der Evolutionsrichtung der erwachsenen Eintagsfliegen ähnlich ist, insofern nämlich das erwachsene Stadium dieser Insekten nur als Stadium der Vermehrung erscheint. Die einzige Aufgabe des Männchens ist das Weibchen aufzusuchen und zu befruchten. Die Aufgabe des Weibchens besteht im Legen der Eier. Alle anderen Funktionen werden vernichtet. Wir erblicken hier eine besondere Spesialisation der Entwicklungsphasen. Mit Rücksicht auf die ungünstigen Bedingungen des späten Herbstes, der Entpuppungszeit dieser Schmetterlinge, kann man mit Gewissheit schliessen, dass ein solcher Sachverhalt sich sehr harmonisch erweist, weil die Schmetterlinge «ohne Verzug» sich befruchten und Eier legen; dabei verbleiben sie kürzeste Zeit in ungünstigen und gefährlichen Bedingungen, ohne die Untergangschancen durch Suchen von zusätzlicher Nährung zu steigern.

Gegenwärtige Mitteilung bildet einen Teil der Untersuchung über die Morphologie des Frostspanners. Der zweite, die Entwicklung betreffende Teil wird von Prof. D. Fedotov, Vorsteher der Abteilung der Morphologie der Wirbellosen des hierunter bezeichneten Instituts durchgeführt. Prof. Fedotov hat mir das ganze Untersuchungsmaterial, so wie das Thema selbst zur Verfügung gestellt, und es ist mir eine angenehme Pflicht, ihm hier meinen innigsten Dank auszusprechen.

Sewert zoff-Institut fur Evolutions-Morphologie und Paläozoologie der Akademie der Wissenschaften d. UdSSR. Moskau

Eingegangen d. 16. V. 1935.

ZITIERTE LITERATUR

[1] A. Berlese, Gli Insetti, Milano (1909). [2] T. Chapman, Entom. Record. XV (1903). [3] Ch. Darwin, On the origin of species by means of natural selection, Chapter XIII, 454 (ed. 1860). [4] Н. Я. Кузнецов, Русское энтом. обозр., 23, № 1—2 (1929) [5] Jan Prüffer, Tr. Soc. Sci. Lettr. Wilno, Classe Sci. math. nat., 7, 24, (1932). [6] A. N. Sewertzoff, Morphologische Gesetzmässigkeiten der Evolution, Jena (1931). [7] R. Sternfeld, Zoolog. Jahrbücher. Abt. f. Anatom. und Ontogen. der Tiere, 24, H. 3. [8] H. Weber, Lehrbuch der Entomologie, Kap. I, D. (1933).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie der Sciences de l'URSS
1936. Volume II (XI), № 9 (95)

EMBRYOLOGIE

EINIGE BETRACHTUNGEN ÜBER DIE TYPEN DER ENTWICKLUNG VON METAZOEN AUS DEM EI

Von J. IEŽIKOV

(Vorgelegt von A. Severcov (Severtzoff), Mitglied der Akademie, d. 19. IV. 1936)

Bei den Metazoen können drei Grundtypen der Entwicklung aus dem Ei unterschieden werden: Metamorphose, Kryptometabolie und direkte Entwicklung. Der erste Typus its in der Regel als primär oder ursprünglich zu betrachten, die beiden anderen als davon abgeleitet.

Die Metamorphose wird durch das Vorhandensein einer freilebenden Larve charakterisiert; man muss aber beachten, dass nicht für jedes freilebende Jugendstadium die Bezeichnung als «Larve» zutrifft, sondern nur für eine solche Form, welche in ihrer Organisation so weit von der erwachsenen Form abweicht, dass deren Angehörigkeit zu dieser letzteren nicht ohne weiteres erkannt werden kann. Diese Unähnlichkeit beruht darauf, dass die Larve immer eine mehr embryonalprimitive Organisation aufweist, in gewissem Sinne einen freilebenden Embryo darstellt, und dass diese plastische embryonale Organisation dem jungen Tier tiefgreifende coenogenetische Veränderungen zu erfahren erlaubt. Daher scheint es uns geboten, die Benennung «Larve» auf solche Jugendformen zu beschränken, die eine ausgesprochen embryonale Organisation aufweisen (z. B. Planula, Trochophora, Nauplius, Raupe, Dipleurula); andere Jugendformen, denen die Organisation der erwachsenen Formen im Grunde schon eigen ist, so dass sie nur durch unwesentliche Unvollkommenheit der Entwicklung und durch geringfügige Anpassungen sich auszeichnen, wäre es zweckmässig mit einem anderen Termin z. B. «Nymphe», zu bezeichnen (so, Actinula, Copepodiden, Jugendformen der Heuschrecke, Schabe, Wanze u. a. m.). Die Metamorphose erhält sich aufrecht in den Fällen, wo dieser Entwicklungstypus der betreffenden Form zum Vorteil gereicht, z. B. bei den festsitzenden Formen, wo die schwimmenden Larven zur Verbreitung dienen, bei den endoparasitischen Formen, wo zahlreiche und entsprechend kleine, dotterarme Eier erforderlich sind, um Verbreitung und Invasion mittels unentwickelter Jugendformen zu erleichtern. In anderen Fällen, meistens da, wo eine Tiergruppe in andere Lebensverhältnisse übergeht (z. B. aus dem Meer in Süsswasser, aus Seetiefen in die Brandungszone, aus Gewässern auf trockenes Land), entsteht aus der Metamorphose ein anderer Entwicklungstypus eine Kryptometabolie, wie wir ihn nennen wollen.

Die Kryptometabolie geschieht auf dem Wege der Isolierung einer anfänglichen Strecke des Entwicklungsganges, d. i. einer Anzahl frühester Entwicklungsstadien, vom Milieu unter den Schutz von Eihäuten, Kokons, Geschlechtsausfürungsgängen; das bedeutet aber zugleich Isolierung von den direkten Nahrungsquellen, und demzufolge wird die Nahrung in irgendeiner Form dem Embryo von seiten des Muttertiers verabreicht. Zwei Formen solcher nachträglichen Ernährung begegnen uns am häufigsten: 1) Ernährung durch abortive Eier (im weiteren Sinne, z. B. normale benachbart liegende Eier, entwicklungsunfähige Eier, Dotterzellen) und 2) Vergrösserung der Dottermenge im Ei. Die erstgenannte Form geht in einigen Fällen in Ernährung mittels der leichter assimilierbaren Eiweissflüssigkeit über, die zweite—in Viviparität, welche oft anfänglich mit grossem Dotterreichtum der Eizelle verbunden ist. Lehrreiche Beispiele des Übergangs zur Kryptometabolie und primitivere Formen der letzteren sind unter den Mollusken und einigen Nemertinen [Desorscher Entwicklungstypus, von G. A. Schmidt (1934) entdeckter neuer Typus, u. a. m.] zu finden; überhaupt dürfte dieser Entwicklungstypus unter den Metazoen wohl der verbreitetste sein (z. B., mehrere Ctenophora, Rhabdoceola, Triclada, Trematoda, Cestoda, Nemertini, Insecta paurometabola, Vertebrata u. a. m.). Es erscheint auf den ersten Blick unbegreiflich, warum die endoparasitischen Trematoda Digena und Cestoda Kokons mit Dotterzellen haben und doch die Jugendformen, besonders bei den Cestoden, recht unentwickelt ausschlüpfen; man muss aber beachten, dass die Dotterzellen in diesen Gruppen 1) äusserst an der Zahl vermindert sind und 2) ihre Funktion gewechselt haben. In anderer Hinsicht interessant sind die Insecta holometabola: hier scheint die Metamorphose secundär aus der Kryptometabolie entstanden zu sein, und die Tiere schlüpfen wieder in rückständigerem Zustande aus; selbstverständlich bedeutet dieser neue Embryonalzustand von Larven keineswegs eine Rückkehr zu den Larvenformen der entfernten Ahnen, welchen die primäre Metamorphose eigen war. Bei einigen endoparasitischen Hymenopteren sind die zahlreichen Eier hochgradig an Dotter verarmt und darunter sind die stark in der Entwicklung zurückgebliebene Larvenformen, sogenannte «cyclopoide Larven», echte «Hyperlarven» und «Hypermetamorphose» (sensu Berlese, 1913) anzutreffen.

Auf eine ganz andere Weise ist aus der Metamorphose die direkte Entwicklung (in unserem Sinne des Wortes) entstanden. Das ist ein wenig verbreiteter Entwicklungstypus (Nematoden), welcher infolge einer besonders hohen Organisation des Embryonalprozesses sich entwickelt hat. Wir können zwei Hauptmodi der Organisation des Embryonalprozesses unterscheiden: die Epithelisation (Beklemischew, 1925) und den teloblastischen Entwicklungsmodus. Die Epithelisation ist besonders unter den Deuterostomia weit verbreitet und wird durch die Bildung von allerlei epithelialen Platten, Furchen, Röhren, Säcken, Blasen und dergl., durch solche Entwicklungsformen und Prozesse wie Coeloblastula, Invagination, enterocoele Mesodermbildung u. s. w. gekennzeichnet; es ist wesentlich, dass diesem Modus eine spätere Determination eigen ist, sowie eine hohe Regulativität der Entwicklung, eine grössere Teilungsfähigkeit der embryonalen Zellen eine grössere Zahl der beteiligten Zellen, Wachstum auf Kosten der zunehmenden Zellenzahl, ein Vorwiegen von Induktion, von abhängigem Entwicklungsmodus, mit einem Worte, ein Vorwiegen der epigenetischen Entwicklungsfaktoren.

Der zweite, teloblastische Entwicklungsmodus, der bei den Protostomieren verbreitet ist, wird besonders durch frühere Determination charakterisiert, durch mosaikartige Beschaffenheit der Entwicklung, geringere Zahl der an den morphogenetischen Prozessen teilnehmenden Zellen, was mit

einem früheren Stillstand der Teilungsfähigkeit verbunden ist. In den Fällen, wo dieser Entwicklungsmodus am stärksten ausgeprägt ist, kommt es zum Wachstum auf Kosten des Anwachsens der Zellengrösse, zur Konstanz des Zellbestandes und zu scharfer Abnahme bezw. völligem Ausfall der Regenerationsfähigkeit; das ist die Richtung von Überhandnahme der Präformation in der Ontogenese. Dieser teloblastische Entwicklungstypus muss zur Ausbildung der echten direkten Entwicklung führen, die darin besteht, dass das Tier, ohne eine nachträgliche Ernährung im embryonalen Zustande zu geniessen, ganz ausgebildet, mit seinem vollen Zellenbestand das Ei verlässt, um im weiteren nur noch auf Kosten der Vergrösserung der einzelnen Zellen zu wachsen. Am nächsten kommt einem solchen denkbaren Typus die Entwicklung vieler Nematoden zu stehen.

Sewertzoff-Institut für Evolutions-Morphologie und Paläozoologie der Akademie der Wissenschaften d. UdSSR. Moskau.

Eingegangen d. 19. IV. 1936

ERRATUM

In the formula of the article «The Influence of Ultra-Short Rays on the Chromosomes of Plants» by S. J. Krajevoj (1936, vol. II № 4) have been printed $126 \cdot 10^7 \frac{erg}{cm^3} \cdot 10$; ought to be read $126 \cdot 10^7 \frac{erg}{cm^3} \cdot 10'$.